Mit Vorträgen von der Arbeitstagung des Arbeitsausschusses für Rheologie
Fachausschuß Verfahrenstechnik im VDI in Meinberg am 9. und 10. März 1953

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY
JUL 9 '53

BAND 131 MAI 1953 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Aus dem Institut für Mechanik, Technische Hochschule Aachen

Schultz-Grunow, F. und H. Weymann, Neue Methoden zur Messung von Fließkurven und Relaxationszeiten an Rohr- und Rotationsviskosimetern und Diskussion des Prandtlschen Gesetzes an Hand experimenteller Untersuchungen (mit 10 Abb.) . 61

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen

Tillmann, W., Zur Berechnung von einfachen Strömungen normal-zäher Stoffe (mit 12 Abb.) 66

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abteilung Reibungsforschung, Göttingen

Kochanowsky, W., Die Druckabhängigkeit der Viskosität und ihre Auswirkung auf die Schmierung von Gleitflächen (mit 7 Abb.) 74

Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode

Mewes, E., Untersuchungen von Fließeigenschaften mit einfachen mechanischen Modellen (mit 19 Abb.) 84

Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung Braunschweig-Völkenrode

Söhne, W., Druckverteilung im Ackerboden und Verformbarkeit des Ackerbodens (mit 14 Abb.) 89

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf

Lange, H., Über die Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Paraffinkettensalze (mit 9 Abb.) 96

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R., (Berlin NW 87), Über nichtmetallische Lokalelemente 104

Tagungsberichte

Müller, F. H., (Marburg/L.), Bericht über die Arbeitssitzung des Arbeitsausschusses Rheologie im Fachausschuß Verfahrenstechnik — Verein Deutscher Ingenieure am 9. und 10. März 1953 in Bad Meinberg . . 105

Eichborn, J. L. v., (z. Zt. Göttingen), Bericht über die 25-jährige Jubiläums-Tagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure vom 26. bis 27. März 1953 in Essen 107

Bücherbesprechungen 109

Referate 110

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 8169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 131 Mai 1953 Heft 2

Aus dem Institut für Mechanik, Technische Hochschule Aachen

Neue Methoden zur Messung von Fließkurven und Relaxationszeiten an Rohr- und Rotationsviskosimetern und Diskussion des Prandtlschen Gesetzes an Hand experimenteller Untersuchungen*)

Von F. Schultz-Grunow und H. Weymann, Aachen

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 10. April 1953)

Einleitung

Seit der Feststellung, daß es Flüssigkeiten mit nicht-newtonschem Verhalten gibt, d. h. Flüssigkeiten, bei denen Verformungsgeschwindigkeit und Schubspannung nicht proportional sind, ist die Messung von Fließkurven eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Rheologie geworden. Leider lehnen sich viele Methoden zur Bestimmung von Fließkurven in unzulässiger Weise an die Methoden zur Messung der newtonschen Zähigkeit an, so daß die hierbei erhaltenen Ergebnisse nicht nur die Stoffeigenschaften wiedergeben, sondern auch durch die speziellen Meßmethoden beeinflußt sind.

Zunächst sei als Fließkurve die Funktion $\dot{\gamma} = f(\tau)$ definiert, die die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die Schubspannung τ miteinander verknüpft. Da weder zeitliche Ableitungen von $\dot{\gamma}$ und τ noch die Scherung γ selbst auftreten, gilt dieser Zusammenhang nur dann, wenn in einer stationären Strömung die an einem Flüssigkeitselement angreifenden Kräfte und die Verformungsgeschwindigkeit, der es unterworfen ist, zeitlich konstant sind, d. h. wenn die zeitlichen und auch konvektiven Ableitungen verschwinden. Es sind daher an ein Viskosimeter, mit dem Fließkurven gemessen werden sollen, drei Forderungen zu stellen: 1. muß eine stationäre Strömung zu erzeugen sein, 2. muß in dieser Strömung zumindest in einem genau abzugrenzenden Teil die Verformungsgeschwindigkeit eines Flüssigkeitselementes zeitlich konstant sein und 3. muß die Strömung so sein, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen der Fließkurve und den im Versuch meßbaren Größen besteht.

Wegen der dritten Forderung sind von den üblichen Viskosimetern nur das Kapillar- und das Couette-Viskosimeter für die Messung von Fließkurven geeignet. Sie erfüllen gleichzeitig auch die Forderung 1. Während vom Couette-Viskosimeter auch die zweite Forderung erfüllt wird, ist dies bei den üblichen Kapillar-Viskosimetern wegen der nicht zu erfassenden Einlaufströmung nicht der Fall. Im folgenden soll nun über die Untersuchungen an hochviskosen Stoffen und die hierbei benutzten Viskosimeter berichtet werden.

Die benutzten Viskosimeter

Das Rohrviskosimeter

Beim Rohrviskosimeter führt die Berechnung der Strömung unter der Voraussetzung, daß die konvektive Ableitung verschwindet, auf einen Zusammenhang zwischen Fließkurve, Durchflußmenge und Druckgradient. Es war bisher üblich, den Druckgradienten als Quotient aus der Druckdifferenz über eine bestimmte Rohrlänge und dieser Rohrlänge zu bestimmen, wobei gewisse Korrekturen Einlaufeffekte berücksichtigen sollten. Bei Flüssigkeiten mit unbekanntem Fließverhalten lassen sich aber die Einlaufvorgänge und damit auch die notwendigen Korrekturen nicht vorherbestimmen. Es mußte also das Ziel sein, den Druckverlauf im Rohr unmittelbar zu messen.

Wir entwickelten daher ein neuartiges Rohrviskosimeter, bei dem der achsiale und radiale Druck im Rohr auf dem Weg über die Deformation, die das Rohr erleidet, gemessen wird. Da diese Deformation naturgemäß klein ist, werden zu ihrer Messung elektrische Dehnungsmeßstreifen verwandt, die herab bis zu Dehnungen von 10^{-5} eine Genauigkeit von etwa 3% aufweisen. Je nachdem, ob die Meßstreifen in peripherer

*) Vorgetragen auf der Tagung des VDI-Arbeitsausschusses „Rheologie" in Bad Meinberg am 9. und 10. März 1953.

oder achsialer Richtung angebracht sind, kann man nun den Druck in radialer oder achsialer Richtung messen (s. Abb. 1—3).

Daß diese beiden Drucke in einer allgemein viskosen Flüssigkeit nicht notwendig gleich sind, haben Rivlin (1) und andere gezeigt. Da in diesem neuen Rohrviskosimeter der Druckgradient als Funktion der Koordinate in Rohrrichtung unmittelbar gemessen wird, kann das Gebiet, in dem

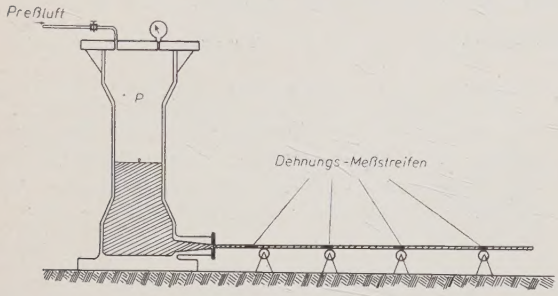

Abb. 1. Rohrviskosimeter. Gesamtansicht. (Rohrdurchmesser = 10 mm).

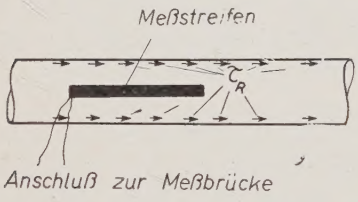

Abb. 2. Rohr mit achsial aufgeklebtem Dehnungsmeßstreifen.

Abb. 3. Rohr mit peripher aufgeklebtem Dehnungsmeßstreifen.

der Druckgradient konstant ist, zur Auswertung ausgesondert werden. Nebenbei sei bemerkt, daß die Messung des Druckgradienten der Einlaufströmung eine Bestimmung der Relaxationszeit einer maxwellschen Flüssigkeit ermöglicht, über die am Schluß dieser Arbeit berichtet werden soll.

Das Rotationsviskosimeter

Von den üblichen Rotationsviskosimetern sind zur Messung von absoluten Fließkurven nur die brauchbar, deren Strömung die einfache Couetteströmung zwischen koaxialen Zylindern ist. Unsere Untersuchungen hochviskoser Stoffe wurden mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt, dessen innerer Zylinder durch ein konstantes Drehmoment angetrieben wurde. Seine Winkelgeschwindigkeit wurde mit Stoppuhr und elektrischem Chronographen bestimmt. Wegen der hohen Viskosität der untersuchten Stoffe bestanden keine Bedenken, den inneren statt den äußeren Zylinder anzutreiben. Die besondere Formgebung der Enden (Abb. 4) sollte den Einfluß der Endflächen verringern. Es zeigt sich, daß der durch die Endflächen hervorgerufene Fehler tatsächlich kleiner als 1 % war. Die Reibung der Lager wurde in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt.

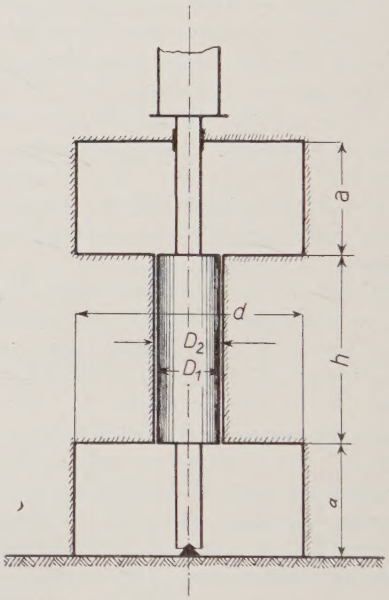

Abb. 4. Rotationsviskosimeter (D_1 = 11 mm, D_2 = 13 mm).

Die Ermittlung von Fließkurven

Die exakte Bestimmung von Fließkurven aus den Meßergebnissen am Rohr- und Rotationsviskosimeter ist auf zwei Wegen möglich. 1. kann man die Rohr- oder Couette-Strömung mit dem allgemeinen Ansatz $\dot{\gamma} = f(\tau)$ durchrechnen, wobei sich dann eine Möglichkeit ergibt, aus den experimentell meßbaren Größen die Fließkurve zu bestimmen; oder, wenn die Form der Fließkurve bis auf Konstante bekannt ist, wird man 2. mit diesem bekannten Gesetz die Strömung berechnen und durch

Vergleich mit den Versuchsergebnissen die unbekannten Stoffkonstanten bestimmen.

1. Für eine Fließkurve $\dot{\gamma} = f(\tau)$ und Stoffe, die an der Wand haften, hat Rabinowitsch (2) für das Rohrviskosimeter die Beziehung

$$f(\tau_R) = \frac{3Q}{\pi R^3} + \frac{\tau_R}{\pi R^3}\frac{dQ}{d\tau_R} \qquad [1]$$

abgeleitet. Hier ist τ_R die Schubspannung an der Rohrwand, die mit dem Druck durch die Gleichgewichtsbeziehung $\tau_R = \frac{R}{2}\frac{dp}{dx}$ zusammenhängt, und Q der sekundliche Durchfluß.

Für das Rotationsviskosimeter haben wir die entsprechende Rechnung durchgeführt.

Für die Strömung im Rotationsviskosimeter ist $v_r = v_z = 0$

$$v_\Theta = \omega(r) \cdot r$$

(z-Achse = Zylinderachse). Von den Tensorkomponenten der Deformationsgeschwindigkeit ist daher nur $\dot{\varepsilon}_{r\Theta}$ von Null verschieden.

$$\dot{\varepsilon}_{r\Theta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r}\right) = \frac{1}{2} r \frac{\partial \omega(r)}{\partial r}.$$

Damit wird

$$\dot{\gamma} = f(\tau) = r\frac{\partial \omega(r)}{\partial r}.$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt, wenn man berücksichtigt, daß $M = 2\pi r^2 h\tau$ ist (M = am Zylinder angreifendes Moment; h = Höhe des Zylinders; τ = Schubspannung im Abstand r von der Achse), die allgemeine Gleichung des Couette-Viskosimeters

$$\Omega = -\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{1}{2\tau} f(\tau)\, d\tau. \qquad [2]$$

Die Indizes 1, 2 beziehen sich auf die innere und äußere Zylinderwand, Ω ist die relative Winkelgeschwindigkeit eines Zylinders gegen den anderen. Setzt man hier z. B. $f(\tau) = \frac{\tau}{\eta}$ (newtonsche Flüssigkeit) ein, so erhält man die Gleichung von Margule:

$$\Omega = \frac{\tau_1 - \tau_2}{2\eta} = \frac{M}{4\pi\eta h}\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right)$$

Um $f(\tau)$ aus $\Omega(M)$ bestimmen zu können, differenziert man Gl. [2] nach τ_2 und erhält

$$f\left(\frac{R_2^2}{R_1^2}\tau\right) = \varphi(\tau) + f(\tau) \qquad [3]$$

$$\text{mit } \varphi(\tau) = 2M\frac{d\Omega}{dM}$$

Diese Gleichung stellt eine Rekursionsformel dar, die gestattet, $f(\tau)$ bis auf eine additive Konstante zu bestimmen, und zwar in folgender Weise: $\Omega(M)$ ist experimentell bekannt. Man bildet graphisch die Ableitung $\frac{d\Omega}{dM}$. Da M und τ durch die Beziehung $M = 2\pi r^2 h\tau$ verknüpft sind, kann als Variable wahlweise M oder τ benutzt werden.

Es sind nun zwei Fälle zu unterscheiden. 1. der untersuchte Stoff besitzt eine Fließgrenze, 2. er besitzt keine Fließgrenze, was sich experimentell leicht feststellen läßt.

Im ersten Fall geht man von der Schubspannung der Fließgrenze ϑ aus. Da $f(\vartheta) = 0$ ist, ist der erste Punkt der Fließkurve bekannt. Von ihm aus berechnet man die Funktionswerte für Schubspannungen, die jeweils um das $(R_2/R_1)^2$-fache größer sind als der vorhergehende Wert.

Im zweiten Fall geht man von einem beliebigen aber kleinen Schubspannungswert τ_o aus. Man setzt $f(\tau_o) = C$, wo C eine willkürliche Konstante ist, und berechnet daraus in der beschriebenen Weise den weiteren Funktionsverlauf. Da für die Fließkurve $\dot{\gamma} = f(o) = 0$ gilt, ist sie in $\dot{\gamma}$-Richtung so zu verschieben, daß sie durch den Koordinatennullpunkt geht.

2. Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung von Fließkurven soll am Beispiel des Prandtlschen Gesetzes $\dot{\gamma} = C\,\mathfrak{Sin}\left(\frac{\tau}{A}\right)$ für „normal-zähe Stoffe", wo A und C zunächst unbekannte Stoffkonstanten sind, erläutert werden. Die Berechnung der Strömung einer normal-zähen Flüssigkeit im Rohr wurde von Prandtl und Vandrey (3) durchgeführt und ergab für den sekundlichen Durchfluß

$$Q = \frac{\pi}{4} C \cdot R^3 \cdot a \cdot \varphi(a) \qquad [4]$$

$$\text{mit } a = \frac{Rp'}{2A} \quad \text{und} \quad \varphi(a) = 1 + \frac{a^2}{9} + \frac{a^4}{240} +$$

Mißt man den Durchfluß Q für zwei verschiedene Druckgradienten p', so kann man die Stoffkonstanten A und C ermitteln. Durch den Vergleich der Gleichung [4] mit dem experimentell gefundenen Verlauf von $Q(p')$ kann man dann feststellen, ob die Fließkurve des untersuchten Stoffes tatsächlich durch die Prandtlsche Formel wiedergegeben werden kann.

Für das Rotationsviskosimeter wurde die entsprechende Rechnung von uns durchgeführt. Setzt man in Gl. [2]

$$f(\tau) = C \operatorname{Sin}\left(\frac{\tau}{A}\right) = C \sum_{n=o}^{\infty} \frac{(\tau/A)^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

ein, so ergibt sich

$$\Omega = \frac{C}{2} \sum_{n=o}^{\infty} \left(\frac{\tau_2}{A}\right)^{2n+1} \frac{\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{4n+2} - 1}{(2n+1)!\,(2n+1)}$$

$$\Omega = \frac{C}{2} \Psi\left(\frac{\tau_2}{A}\right) \qquad [5]$$

Für die Ermittlung der Stoffkonstanten A und C wurde folgendes Schema ausgearbeitet.

Zwei Meßergebnisse seien

$$\Omega' = \frac{C}{2} \Psi\left(\frac{\tau_2'}{A}\right) \quad \text{und} \quad \Omega'' = \frac{C}{2} \Psi\left(\frac{\tau_2''}{A}\right),$$

dann ist

$$\frac{\Omega''}{\Omega'} = \frac{\Psi\left(\frac{\tau_2''}{A}\right)}{\Psi\left(\frac{\tau'_2}{A}\right)}$$

Es sei

$$\frac{\tau_2}{A} = a, \quad \frac{\Omega''}{\Omega'} = m \quad \text{und} \quad \frac{\tau_2''}{\tau_2'} = n = \frac{a''}{a'}$$

Man fertigt sich zunächst eine Tafel an:

a	$\Psi(a)$	$n =$ 1,1	1,2	.	n_i
0,1	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
a_j	$\Psi(a_j)$	.	.	.	$m_{ij} = \frac{\Psi(n_i a_j)}{\Psi(a_j)}$

Zur Auswertung sucht man sodann in der Spalte, die dem gemessenen n_i entspricht, das gemessene m_{ij}. Aus der Zahl a_j am Anfang dieser j-ten Zeile ergeben sich dann die Konstanten zu

$$A = \frac{\tau'_2}{a_j}; \qquad C = \frac{2\,\Omega'}{\Psi(a_j)}.$$

Bei beliebigen Messungen werden m und n nicht exakt einem Tafelwert entsprechen. Man hat es jedoch in der Hand, wenigstens n gleich einem Tafelwert zu machen. Durch einfache Interpolation von m kommt man dann schnell zum Ziel.

Vergleicht man den Rechenaufwand, der bei der Bestimmung der Stoffkonstanten aus Rotationsviskosimetermessungen zu leisten ist, mit dem bei Messungen am Kapillarviskosimeter, so ergibt sich eine erhebliche Überlegenheit der ersteren Methode. Die Berechnung der Tafel fällt nicht sehr ins Gewicht, da sie bei Meßreihen, die normalerweise immer mit dem gleichen Viskosimeter ausgeführt werden, nur einmal zu leisten ist.

Kritik der bisherigen Methoden

Die von Rabinowitsch für das Rohrviskosimeter und von uns für das Rotationsviskosimeter angegebenen Formeln [1] und [3] für die Ableitung einer Fließkurve aus den Versuchsergebnissen enthalten beide einen Differentialquotienten. Es ist also schon auf den ersten Blick ersichtlich, daß nur durch algebraische Operationen aus den Versuchsdaten abgeleitete Größen niemals exakte Fließkurven zu liefern imstande sind. Es ist nun zu fragen, wie weit die bisher benutzten Methoden als näherungsweise richtig anzusehen sind.

Beim Rotationsviskosimeter ist die Annahme einer mittleren Schubspannung und Verformungsgeschwindigkeit um so besser erfüllt, je kleiner der Spalt im Verhältnis zum Zylinderradius ist, unabhängig von der speziellen Eigenart des untersuchten Stoffes.

Anders jedoch beim Rohrviskosimeter. Hier wird in Anlehnung an die Hagen-Poiseuillesche Formel oft $f(\tau) = \frac{4Q}{\pi R^3}$ gesetzt. Das bedeutet, daß $\frac{Q}{\tau_R} = \frac{d\,Q}{d\tau_R}$ sein soll, eine Beziehung, die um so schlechter erfüllt ist, je mehr die Fließkurve vom geradlinigen Verlauf abweicht. Das heißt aber, daß in den rheologisch-wichtigen Fällen eines nichtgeradlinigen Fließkurvenverlaufs die übliche Methode i. a. erhebliche Fehler aufweist.

Experimentelle Untersuchungen des Prandtlschen Gesetzes

Unsere Untersuchungen, die bisher an einem Acrylsäurebutylester und einer Polystyrol-Toluol-Lösung durchgeführt wurden, hatten zweierlei zum Ziel. Es sollte einmal untersucht werden, ob die Fließkurven dieser hochzähen Stoffe durch das Prandtlsche Gesetz wiedergegeben werden können, und zum anderen, ob die Abhängigkeit der Konstanten A und C von der Temperatur mit dem aus der Theorie von Prandtl ableitbaren Verlauf übereinstimmt.

1. Darstellung der Fließkurven durch

$$\dot{\gamma} = C \operatorname{Sin}\left(\frac{\tau}{A}\right).$$

Für je zwei Meßwerte wurden die Konstanten A und C bestimmt und mit diesen dann Q (p') bzw. Ω (M) berechnet. Die

Abb. 5 und 6 zeigen, daß der so berechnete Verlauf mit dem gemessenen sehr gut übereinstimmt. Die Prandtlsche Formel gibt also die Fließkurve dieser Stoffe in sehr guter Näherung wieder.

2. Die Abhängigkeit der Stoffkonstanten A und C von der Temperatur T:
Nach der Prandtlschen Theorie ist

$$A = \frac{T}{b'} \cdot \text{const} \quad \text{und} \quad C = \frac{T}{b'\, t} = \frac{T}{b'\; t^*\; e^{a'/T}}.$$

Hier sind a' und b' Konstante der Energie der einzelnen Moleküle oder Atome und $t = t^*\, e^{a'/T}$ die Relaxationszeit. Der Quotient $\frac{A}{C} = t^*\, e^{a'/T}$. const gibt die Viskosität für verschwindende Schubspannung an, da $\dot{\gamma} = C\, \mathfrak{Sin} \frac{\tau}{A}$ für $\tau \ll A$ in $\dot{\gamma} = \frac{C}{A} \cdot \tau$ als Grenzwert übergeht. In den Abb. 7 bis 10 ist $A\,(T)$ und $\ln\,(A/C) = f\,(1/T)$ dargestellt. Beide Funktionen müßten nach der Theorie linear ansteigend sein, aber es zeigt sich, daß nur $\ln\,(A/C)$ den geforderten geradlinigen Verlauf mit der reziproken Temperatur hat. Da die Konstante b' nur in A, nicht aber in A/C auftritt, ist zu vermuten, daß sie keine Konstante bezüglich der Temperatur ist und für die Abweichung

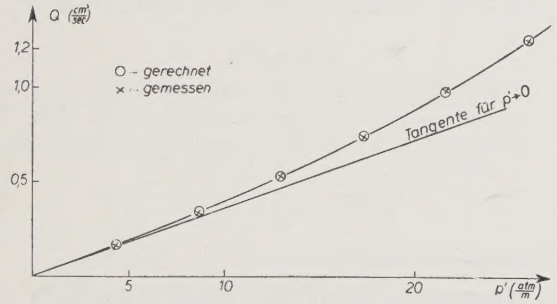

Abb. 5. Auswertung eines Rohrversuches mit einem Acrylsäurebutylester nach der Prandtlschen Formel
$A = 4{,}61 \cdot 10^{-2}$ kp/cm², $C = 7{,}22$ 1/sec
$\eta_o = A/C = 0{,}64 \cdot 10^4$ poise.

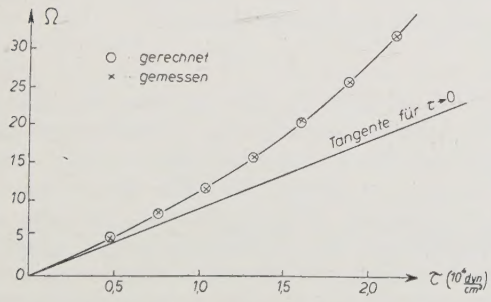

Abb. 6. Polystyrol-Toluolmischung im Rotationsviskosimeter. Auswertung nach der Prandtlschen Formel
$A = 1{,}88 \cdot 10^{-2}$ kp/cm², $C = 18{,}7$ 1/sec.

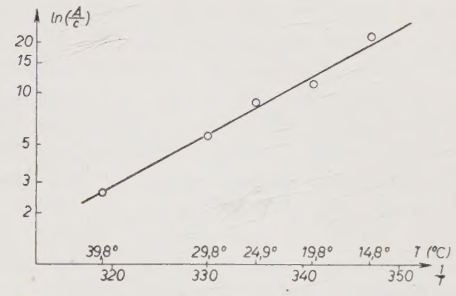

Abb. 7. Acrylsäurebutylester im Rotationsviskosimeter. $\ln\,(A/C)$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

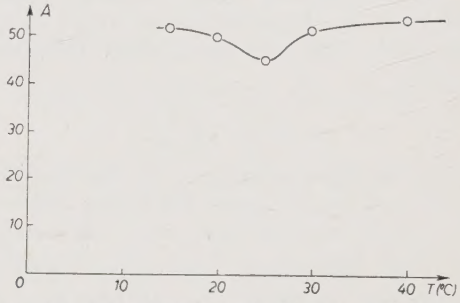

Abb. 8. Acrylsäurebutylester im Rotationsviskosimeter. Die Stoffkonstante A in Abhängigkeit von der Temperatur.

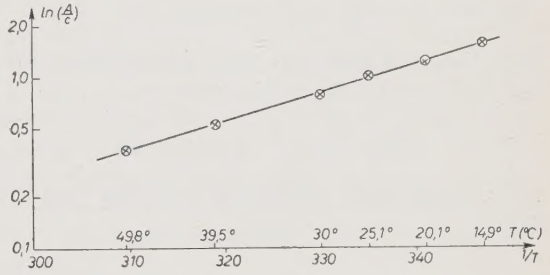

Abb. 9. Polystyrol-Toluolmischung im Rotationsviskosimeter.
$\ln\,(A/C)$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

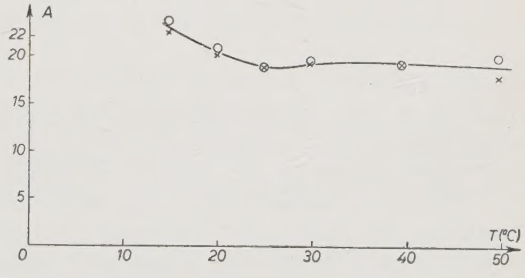

Abb. 10. Polystyrol-Toluolmischung im Rotationsviskosimeter.
Die Stoffkonstante A in Abhängigkeit von der Temperatur.

vom geforderten Verlauf verantwortlich ist. Da a' und b' Konstanten der Energie

sind, die Energie der Atome und Moleküle gegeneinander sich aber mit der Konzentration eines Stoffes im Lösungsmittel ändert, untersuchen wir z. Zt. die Abhängigkeit der beiden Konstanten von der Konzentration. Auf diesem Wege werden sich tiefere Einblick in die Struktur des untersuchten Stoffes gewinnen lassen.

Die Strömung einer maxwellschen Flüssigkeit im Rohr

Als Ergänzung zu den vorstehenden Ausführungen soll noch eine Rechnung folgen, die das Verhalten einer Maxwellschen Flüssigkeit bei Durchströmen eines Rohres wiedergibt. Die maxwellsche Gleichung lautet

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt}$$

mit den Stoffkonstanten η, G. Für das Rohr gilt

$$\tau = \frac{p' \cdot r}{2}.$$

Unter der plausiblen Annahme, daß die Stromfäden parallel zur Rohrachse verlaufen, kann man die Differentiation nach der Zeit ersetzen durch

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot v\,(x, r).$$

Mit diesen Umformungen erhält man aus der Maxwellschen Gleichung

$$\frac{dv}{dr} = \frac{r}{2}\left(\frac{p'}{\eta} + \frac{p''}{G} \cdot v\,(x, r)\right)$$

Die Integration dieser Gleichung nach r ergibt

$$v = \frac{p'}{p''}\frac{G}{\eta}\left(e^{\frac{p''}{4G}(r^2 - R^2)} - 1\right) \qquad [6]$$

Aus $Q = 2\pi \int v\, r\, dr$ folgt dann

$$Q = 2\pi \frac{p'}{p''}\frac{G}{\eta}\left[\frac{2G}{p''}\left(1 - e^{\frac{-p''R^2}{4G}}\right) - \frac{R^2}{2}\right].$$

Entwickelt man $\exp \frac{-p'' R^2}{4G}$ in eine Reihe (da meist $\frac{p'' R^2}{4G} \ll 1$), so ergibt sich

$$Q = \frac{\pi R^4 p'}{8\eta}\left[1 - \frac{p'' R^2 t^*}{12\eta} \pm \ldots\right] \qquad [7]$$

wo $\frac{\eta}{G} = t^*$ die Relaxationszeit ist. Man sieht, daß in dieser Gleichung als Grenzfall die Hagen-Poiseuillesche Formel enthalten ist. Nach t^* aufgelöst ergibt sich

$$t^* = \frac{12\eta}{p'' R^2}\left(1 - \frac{8\eta Q}{\pi R^4 p'}\right).$$

Wenn der Verlauf des Druckes als Funktion von x im Rohr bekannt ist, kann man p' und p'' für eine beliebige Stelle x bestimmen und daraus t^* berechnen. Ist die graphische Bestimmung der Differentialquotienten nicht genau genug, besteht die Möglichkeit, die Gleichung [7], die ja eine Differentialgleichung in p' ist, zu integrieren. Setzt man p' für zwei verschiedene Werte von x in diese Gleichung ein, so erhält man ebenfalls die Relaxationszeit t^*.

Literatur

1) Rivlin, Proc. Roy. Soc. **193**, 260 (1948).
2) Rabinowitsch, Z. phys. Chem. A **145**, Heft 1.
3) Prandtl, Vandrey, Z. angew. Math. Mech. **30**, 169 (1950).

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen

Zur Berechnung von einfachen Strömungen normal-zäher Stoffe*)

Von W. Tillmann

Mit 12 Abbildungen

1. Einleitung

Zu den verschiedenen Erscheinungen der unelastischen Formänderung deformierbarer Substanzen gehört das Fließverhalten. Darunter versteht man allgemein die Beziehung zwischen der Formänderungsgeschwindigkeit und der Spannung und speziell bei der Strömung die Beziehung zwischen der Schergeschwindigkeit c und der Schubspannung τ. Das Fließgesetz der gewöhnlichen zähen Flüssigkeit ist das lineare Newtonsche Gesetz

$$c = \tau/\eta. \qquad [1]$$

η ist dabei eine Stoffkonstante, die Zähigkeit. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das einfache Newtonsche Gesetz für viele Flüssigkeiten nicht gilt. Alle diese „nichtnewtonschen Flüssigkeiten" werden oft bedenkenlos als „strukturviskos" angesehen. Beziehungen über das Fließverhalten, die L. Prandtl (1) aus theoretischen Betrachtungen zur nicht umkehrbaren Formänderung abgeleitet hat, lassen aber erwar-

*) Teilweise zur Diskussion gebracht auf der Tagung des VDI-Arbeitsausschusses „Rheologie" in Bad Meinberg am 9. und 10. März 1953.

ten, daß auch zähflüssige Substanzen, deren Struktur durch den Fließvorgang nicht verändert wird, bei großen Schubspannungen vom linearen Gesetz Gl. [1] abweichen. Seine Beziehungen hat L. Prandtl (2) durch die Formel

$$c/C = \mathfrak{Sin}\,(\tau/A) \qquad [2]$$

angenähert. A und C sind dabei Stoffkonstanten und gegebenenfalls als Funktionen der Temperatur anzusehen. Für die strukturstabilen Stoffe, deren Fließverhalten sich durch die Formel [2] annähern läßt, hat L. Prandtl (3) den Namen „normal-zäh" vorgeschlagen.

In Abb. 1 ist die Fließkurve gemäß Gl. [2] dargestellt. Im Grenzfall $\tau \ll A$ geht die Gl. [2] mit $A/C = \eta_o$ in das lineare Newtonsche Gesetz über. Die feingestrichelt

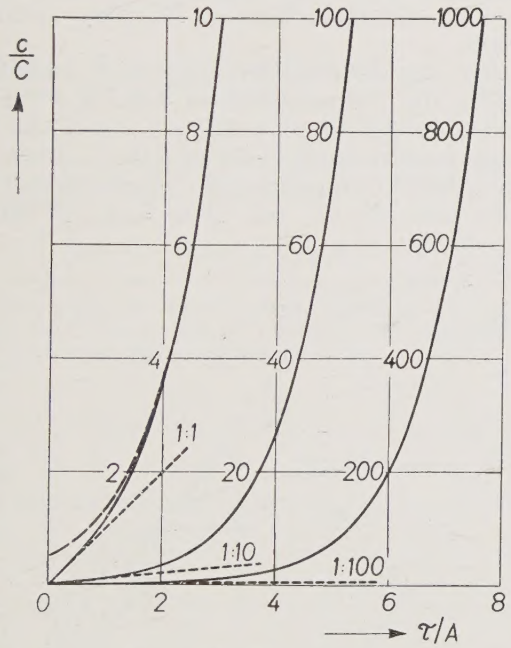

Abb. 1.

gezeichnete Anfangstangente veranschaulicht das newtonsche Verhalten. Im anderen Grenzfall $\tau \gg A$ vereinfacht sich die Gl. [2] praktisch zu $c/C = e^{\tau/A}/2$ (in Abb. 1 grobgestrichelt eingezeichnet) und entspricht der empirischen Formel $\tau = a + b \log c$ (a, b Konstanten.)

Es ist oft üblich, die Zähigkeit, die durch das Newtonsche Gesetz Gl. [1] definiert wird, auch bei nichtnewtonschen Flüssigkeiten als Rechengröße zu verwenden. Wenn man noch den reziproken Wert der rechnerischen Zähigkeit $1/\eta_r$ als rechnerische Fluidität φ_r einführt, kann man die Fließformel Gl. [2] mit $C/A = \varphi_o$ in der Form

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} = \frac{\mathfrak{Sin}\,(\tau/A)}{\tau/A} \qquad [3]$$

schreiben.

Auf das Fließgesetz Gl. [2] führen auch theoretische Überlegungen von H. Eyring (4). Auf die Verwandtschaft mit den Vorstellungen von L. Prandtl (1) soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei lediglich festgestellt, daß aus beiden Arbeiten unter vereinfachenden Voraussetzungen die gleichen Temperaturfunktionen für die Stoffkonstanten A und C folgen:

$$A = A_1\, T, \qquad [4a]$$

$$C = C_1\, T\, e^{-T_1/T}. \qquad [4b]$$

Die Temperaturfunktion des Quotienten

$$\frac{A}{C} = \eta_o = \frac{A_1}{C_1}\, e^{T_1/T} \qquad [5]$$

ist schon mehrfach theoretisch hergeleitet worden. Für T ist die absolute Temperatur einzusetzen; A_1, C_1 und T_1 sind Konstanten.

Zu den normal-zähen Stoffen, die durch die Sinus-hyperbolicus-Fließformel gekennzeichnet sind, rechnet L. Prandtl (2, 3) amorphe und mit gewissen Einschränkungen polykristallin Substanzen. Strukturlabile Substanzen, z. B. kolloidaler Art, werden vermutlich die Formel um so schlechter erfüllen, je mehr die Fließerscheinungen durch Strukturänderungen beeinflußt werden. Im übrigen müssen experimentelle Untersuchungen entscheiden, welche Stoffe im einzelnen sich normal-zäh verhalten.

Die Fließformel Gl. [2] ist aber bisher bei der Beschreibung von Fließkurven nur wenig beachtet worden, so daß man die Brauchbarkeit der Formel noch nicht beurteilen kann*). Dies mag für flüssige Substanzen zum Teil dadurch bedingt sein, daß die Funktion $c\,(\tau)$ unmittelbar nur durch die geradlinige Couette-Strömung**) geliefert wird, die experimentell aber schlecht realisierbar ist. Es ist daher notwendig, ebenso wie bei der gewöhnlichen Zähigkeitsmessung, die Substanzen bei anderen ein-

*) Über Erfahrungen, die an einigen flüssigen Substanzen gesammelt worden sind, berichtet z. B. R. S. Spencer (5). An einer der Strömung analogen Formänderung, der Streckung von Metallstäben, ist die Sinushyperbolicus-Fließformel von A. Nádai (6) und Mitarbeitern erprobt worden.

**) Unter „geradliniger Couette-Strömung" wird die Strömung zwischen zwei parallelen Platten verstanden, von denen die eine ruht und die andere sich mit konstanter Geschwindigkeit in ihrer Ebene bewegt.

fachen Strömungen zu untersuchen, die sich einerseits für das Sinus-hyperbolicus-Fließgesetz noch exakt berechnen und andererseits experimentell verhältnismäßig einwandfrei verwirklichen lassen. Es wird gezeigt werden, daß die in der Viskosimetrie bewährten Standard-Strömungen, die Strömung im Rohr und zwischen zwei koaxialen rotierenden Zylindern, sich für die Fließformel Gl. [2] noch leicht berechnen lassen. Für die Rohrströmung ist die Formel, die das Hagen-Poiseuillesche Gesetz zu ersetzen hat, zuerst von A. Tobolsky, R. E. Powell und H. Eyring (7) und später unabhängig von L. Prandtl unter Mitarbeit von F. Vandrey (3) entwickelt worden. Diese Formel und andere wesentliche Ergebnisse der letzteren Arbeit, ergänzt für das ebene Problem, die Strömung im Spalt, werden im folgenden zusammengefaßt mitgeteilt. Anschließend wird die entsprechende Aufgabe für die Strömung zwischen zwei Zylindern, die bisher noch nicht behandelt zu sein scheint, gelöst*).

2. Strömung im Rohr und Spalt

Die Gesetzmäßigkeiten der angegebenen Strömungen lassen sich für normal-zähe Stoffe ganz entsprechend denen für newtonsche Flüssigkeiten herleiten. Bei der Rohr- und Spaltströmung interessiert insbesondere der Zusammenhang der Durchflußmenge in der Zeiteinheit mit dem Druckgefälle, weil diese beiden Größen im Versuch bequem zu messen sind.

Zuerst werde die Rohrströmung behandelt. Die Voraussetzungen sollen die gleichen wie bei der Hagen-Poiseuilleschen Strömung sein, also eine stationäre Strömung, die nur in der Strömungsrichtung x eine Geschwindigkeitskomponente u hat, die allein vom Radius r, aber nicht von x abhängt. Der Innenradius des Rohres sei mit R bezeichnet.

Setzt man die Schergeschwindigkeit $c = -du/dr$ und die Schubspannung im Radius r, ermittelt aus dem Kräftegleichgewicht, $\tau = p'r/2$ ($p' = -dp/dx$ Druckgefälle in Strömungsrichtung) in die Fließformel Gl. [2] ein, integriert und bestimmt die Integrationskonstante mit der Haftbedingung ($u = 0$ für $r = R$), so folgt mit der Abkürzung $\alpha = p'R/2A = \tau_R/A$ (τ_R Schubspannung an der Rohrwand) für die Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt

$$u(r) = \frac{C \cdot R}{\alpha}\left(\mathfrak{Cos}\,\alpha - \mathfrak{Cos}\,\alpha\,\frac{r}{R}\right). \qquad [6]$$

Durch weitere partielle Integration über den Rohrquerschnitt ergibt sich die Durchflußmenge in der Zeiteinheit*)

$$Q = \frac{\pi C R^3}{\alpha}\left[\mathfrak{Cos}\,\alpha - \frac{2}{\alpha}\,\mathfrak{Sin}\,\alpha + \frac{2}{\alpha^2}(\mathfrak{Cos}\,\alpha - 1)\right]. \qquad [7]$$

In Abb. 2 ist die Verteilung der Geschwindigkeit $u\,(r)$, bezogen auf die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u} = Q/\pi R^2$, über r/R für verschiedene α-Werte aufgetragen. Für $\alpha \to 0$ (newtonsche Flüssigkeit) wird die Verteilung paraboloidförmig $u(r)/\bar{u} = 2\,(1 - r^2/R^2)$. Mit wachsendem α werden die Profile immer mehr abgeflacht und sind für $\alpha \to \infty$ (idealplastischer Körper) rechteckig.

Mit der Durchflußmenge wird zweckmäßig die Dimensionslose $4\,Q/\pi\,C\,R^3$ gebildet, deren Verlauf, abhängig von α, Abb. 3 zeigt. Im Grenzfall $\alpha \to 0$ ist $4\,Q/\pi\,C\,R^3 = \alpha$ (in Abb. 3 feingestrichelt eingezeichnet), geht also Gl. [7] mit $A/C = \eta_o$ in das

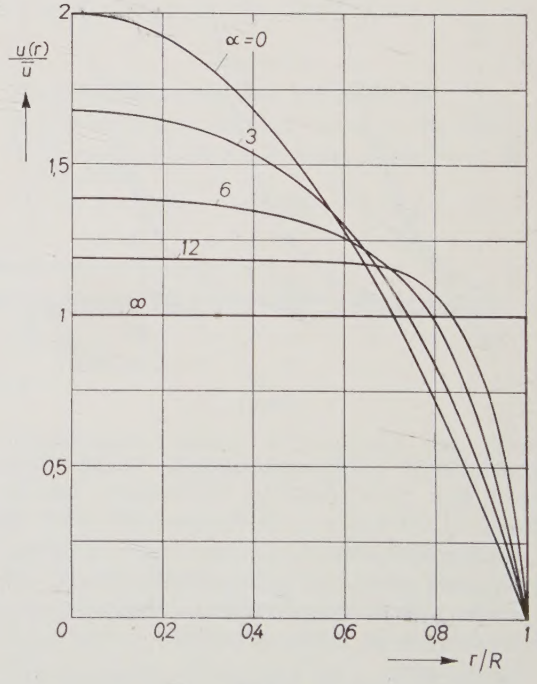

Abb. 2.

*) Nachträglich hat der Verfasser durch Briefwechsel erfahren, daß diese Rechnung gleichzeitig von H. Weymann durchgeführt worden ist (siehe die voranstehende Arbeit).

*) Diese Formel ist in der Veröffentlichung von L. Prandtl und F. Vandrey (3) mit einem Druckfehler behaftet, dort ist auf S. 170 in Gl. [3] der Faktor 1/2 bei dem zweiten Summanden in der Klammer zu streichen.

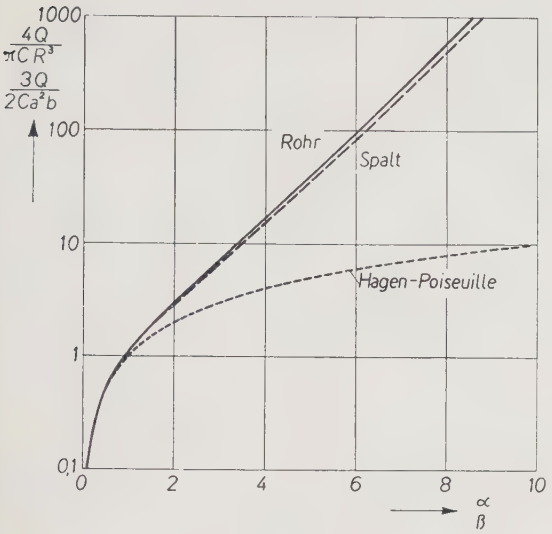

Abb. 3.

Hagen-Poiseuillesche Gesetz $Q = \pi\ R^4\ p'/8\ \eta_o$ über.

Verwendet man die Fluidität $\varphi_r = 8\ Q/\pi\ R^4\ p'$ als Hilfsgröße, so kann man Gl. [7] in folgender Form schreiben*):

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} = \frac{4}{\alpha^2}\left[\mathfrak{Cos}\,\alpha - \frac{2}{\alpha}\,\mathfrak{Sin}\,\alpha + \frac{2}{\alpha^2}\,(\mathfrak{Cos}\,\alpha - 1)\right]. \qquad [9]$$

Abb. 4 zeigt den Verlauf von φ_r/φ_o abhängig von α. Die von L. Prandtl und F. Vandrey (3) angegebene asymptotische Näherungsformel

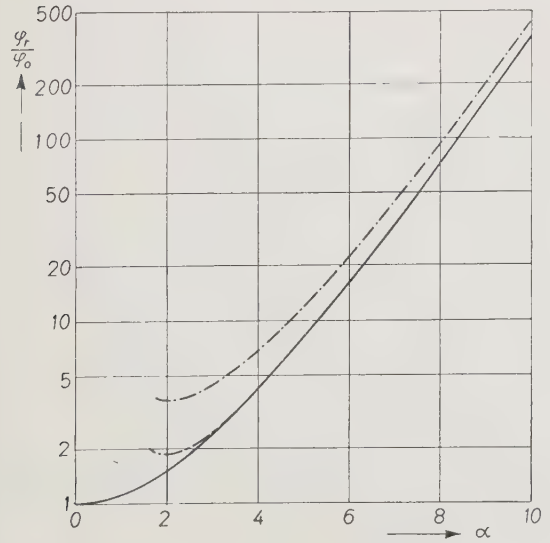

Abb. 4.

*) L. Prandtl und F. Vandrey (3) haben φ_r/φ_o für α-Werte bis 10 tabuliert; dort ist α mit a und φ_r/φ_o mit $\varphi\,(a)$ bezeichnet.

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} = \frac{2\,e^\alpha}{\alpha^2}\left(1 - \frac{2}{\alpha} + \frac{2}{\alpha^2}\right) \qquad [9a]$$

und Asymptote

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} \approx \frac{2\,e^\alpha}{\alpha^2} \qquad [9b]$$

sind in Abb. 4 gestrichelt bzw. strichpunktiert wiedergegeben. Der Fehler ist bei Gebrauch der Näherungsformel [9a] bereits bei $\alpha = 3$ klein, dagegen ist die letztere Näherungsformel selbst bei größeren α-Werten noch wenig genau. Leider scheinen Theorie und Experiment bisher nur an Hand der Gl. [9b] miteinander verglichen worden zu sein [siehe (7, 8)].

Die Rechnung für das ebene Problem, die Spaltströmung, verläuft ganz analog zu der soeben behandelten rotationssymmetrischen Aufgabe. Die Koordinate in Strömungsrichtung sei wieder mit x, die Querkoordinate, von Spaltmitte ab gerechnet, mit y und die Spaltweite mit $2a$ bezeichnet. Es soll ein Streifen der Breite b betrachtet werden.

In der Fließformel Gl. [2] wird c durch $-du/dy$ und τ durch $p'y$ ersetzt. Durch Integration folgt mit der Abkürzung $\beta = p'a/A = \tau_a/A$ (τ_a Schubspannung an der Wand) für die Geschwindigkeitsverteilung

$$u\,(y) = \frac{C \cdot a}{\beta}\left(\mathfrak{Cos}\,\beta - \mathfrak{Cos}\,\beta\,\frac{y}{a}\right). \qquad [10]$$

Eine weitere Integration über den Spaltquerschnitt liefert die Durchflußmenge in der Zeiteinheit

$$Q = \frac{2\,C\,a^2\,b}{\beta}\left(\mathfrak{Cos}\,\beta - \frac{1}{\beta}\,\mathfrak{Sin}\,\beta\right). \qquad [11]$$

In Abb. 3 ist die mit der Durchflußmenge gebildete Dimensionslose $3\,Q/2\,C\,a^2b$ abhängig von β grobgestrichelt mit eingetragen. Dem Fall der newtonschen Flüssigkeit entspricht $3\,Q/2\,C\,a^2b = \beta$ oder $Q = 2\,a^3b\,p'/3\,\eta_o$.

Verwendet man wieder die Rechengröße $\varphi_r = 3\,Q/2\,a^3\,b\,p'$, so folgt aus Gl. [11]

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} = \frac{3}{\beta^2}\left(\mathfrak{Cos}\,\beta - \frac{1}{\beta}\,\mathfrak{Sin}\,\beta\right). \qquad [12]$$

Diese Gleichung läßt sich für größere β-Werte durch die Formeln

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} = \frac{3}{2}\,\frac{e^\beta}{\beta^2}\left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \qquad [12a]$$

und

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} \approx \frac{3}{2}\,\frac{e^\beta}{\beta^2} \qquad [12b]$$

asymptotisch annähern. Die Brauchbarkeit der Näherungsformeln im Vergleich zur exakten Gleichung ist aus Abb. 5 zu ersehen.

Die Stoffkonstanten A und C eines normal-zähen Stoffes sind aus den Meßergeb-

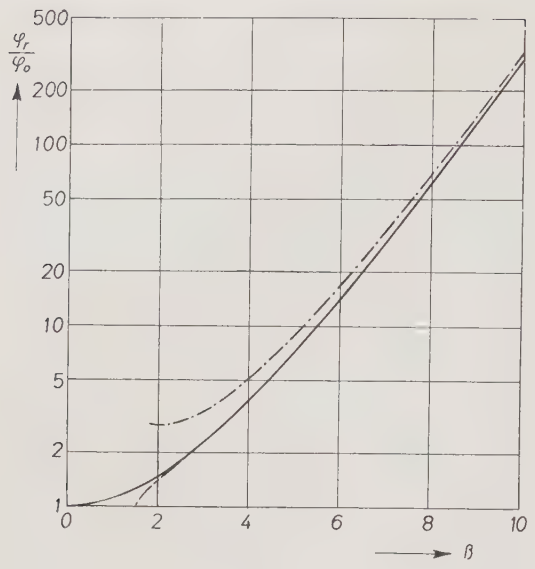

Abb. 5.

nissen weit umständlicher als die Zähigkeit einer newtonschen Flüssigkeit zu ermitteln. Zur Lösung dieser Aufgabe ist von L. Prandtl und F. Vandrey (3) ein Probierverfahren vorgeschlagen worden. Aus den Versuchsreihen wähle man zwei Meßpunkte, im folgenden mit den Indizes 1 und 2 gekennzeichnet, deren Größe $p'R$ bzw. $p'a$ voneinander verschieden ist. Es ist dabei gleichgültig, ob der unterschiedliche Betrag durch zwei verschiedene Druckabfälle oder Rohrradien bzw. Spaltweiten oder durch beides bedingt ist. Wegen $p_1'R_1/p_2'R_2 = \alpha_1/\alpha_2$ bzw. $p_1'a_1/p_2'a_2 = \beta_1\beta_2$ sind die Verhältnisse α_1/α_2 bzw. β_1/β_2 aus den Meßergebnissen bekannt. Durch Probieren sind die Werte für α_1 oder α_2 bzw. β_1 oder β_2 so zu ermitteln, daß der mit Gl.[9] bzw. [12] berechnete $\varphi_{r_1}/\varphi_{r_2}$-Wert mit dem gemessenen Verhältnis $\varphi_{r_1}/\varphi_{r_2}$ übereinstimmt. Wenn α_1 oder α_2 bzw. β_1 oder β_2 gefunden sind, lassen sich die Stoffkonstanten A und C mit den abgeleiteten Gleichungen leicht bestimmen.

Bei Anwendung der mitgeteilten Formeln muß man beachten, daß die Meßwerte mit einer ausgebildeten Strömung erhalten werden und die gestellten Voraussetzungen somit erfüllt sind.

3. Strömung zwischen zwei koaxialen rotierenden Zylindern

Die im vorigen Abschnitt zusammengestellten Formeln dienen u. a. der Untersuchung normal-zäher Stoffe im Kapillarviskosimeter. Die folgenden Ausführungen beabsichtigen, solchen Untersuchungen gleichfalls das vielgebrauchte Rotationsviskosimeter, das die zu untersuchende Substanz in dem Ringraum zwischen zwei koaxialen Zylindern aufnimmt, zu erschließen. Von den beiden Zylindern läßt man entweder den äußeren oder den inneren mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten ω_a bzw. ω_i rotieren und mißt an dem jeweils festgehaltenen anderen Zylinder die durch die Substanz übertragenen Drehmomente M. Die von M. Couette (9) vorgeschlagene Ausführung des Rotationsviskosimeters (ruhender Innenzylinder) hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Strömung ist nämlich bei rotierendem äußeren Zylinder noch bei weit größeren Reynoldsschen Zahlen stabil als im umgekehrten Fall. Da die Spaltweite im Vergleich zu den Zylinderradien r_i und r_a klein ist, kann die Strömung für die Auswertung der Meßergebnisse angenähert als geradlinige Couetteströmung*) angesehen werden. Bei steiferen Substanzen bevorzugt man der bequemeren Handhabung wegen jedoch Apparate mit größeren Spaltweiten. Soweit der Zusammenhang der Winkelgeschwindigkeiten ω_a mit dem am inneren Zylinder gemessenen Drehmoment M linear ist, d. h. die Substanz das Newtonsche Verhalten zeigt, sind der Auswertung die vollständigen Formeln der eigentlichen Couetteströmung zugrunde zu legen. Die entsprechenden Formeln für normal-zähe Stoffe sollen nun hergeleitet werden.

Setzt man eine stationäre Strömung voraus, so ist die Schergeschwindigkeit $c = r \cdot d\,\omega/dr$ und die zugehörige Schubspannung $\tau = M/2\,\pi\,r^2 h$ (h Höhe der Zylinder). Führt man diese Ausdrücke für c und τ in die Fließformel Gl. [2] ein und nimmt Haften des Stoffes an den Zylinderwänden an, so folgt durch Integration für die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit über der Spaltweite, wenn man der Kürze halber $M/2\,\pi\,r_i^2\,h\,A = \tau_i/A = \gamma$ einführt**),

$$\omega\,(r) = \frac{C}{2}\left[\mathfrak{Si}\,\gamma - \mathfrak{Si}\left(\gamma\,\frac{r_i^2}{r^2}\right)\right]. \qquad [13]$$

Die Verteilung von $\omega\,(r)$, bezogen auf die Winkelgeschwindigkeit ω_a des äußeren Zy-

*) Siehe Fußnote **) auf S. 67.

**) $\mathfrak{Si}\,x = \int_0^x \frac{\mathfrak{Sin}\,t}{t}\,dt$ ist die hyperbolische Integralsinusfunktion und z. B. in den Tafeln höherer Funktionen von Jahnke-Emde tabuliert.

linders, ist in Abb. 6 mit dem gewählten Radienverhältnis $r_i/r_a = 0{,}75$ für mehrere γ-Werte dargestellt. Im Grenzfall $\gamma \to 0$ vereinfacht sich Gl. [13] zu $\omega(r) = C\,\gamma\,(1 - r_i^2/r^2)/2$, die sich mit $A/C = \eta_o$ in die für newtonsche Flüssigkeiten bekannte Gleichung umschreiben läßt. Im anderen Grenzfall $\gamma \to \infty$ rotiert der gesamte Stoff mit der Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders. In Abb. 7 ist an Stelle der Winkelgeschwindigkeit die Geschwindigkeit $u(r) = r \cdot \omega(r)$, bezogen auf die Umfangsgeschwindigkeit u_a des äußeren Zylinders, aufgetragen.

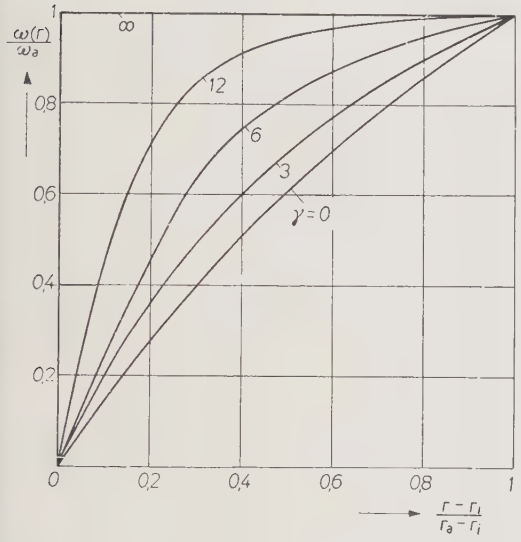

Abb. 6.

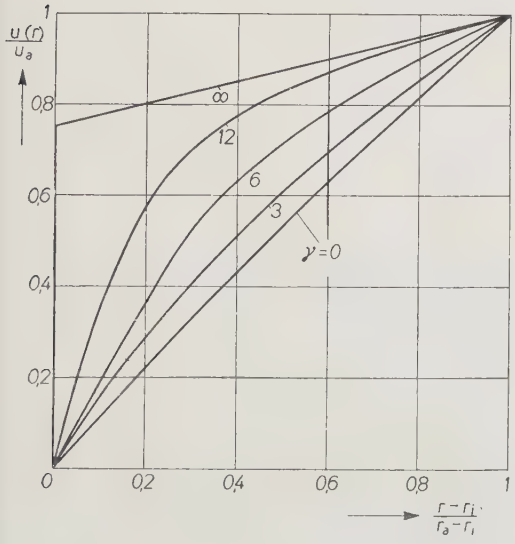

Abb. 7.

Der bedeutsame Zusammenhang von ω_a und γ, d. h. von Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders und Drehmoment, ist in Abb. 8 für verschiedene Verhältnisse der Zylinderradien wiedergegeben. Mit ω_a ist die Dimensionslose $2\,\omega_a/C\,(1 - r_i^2/r_a^2)$ gebildet, so daß die Fließkurve für newtonsche Flüssigkeiten vom Radienverhältnis unabhängig ist. Aus Gl. [13] folgt $2\,\omega_a/C = \mathfrak{Si}\,\gamma$ für $r_i/r_a \to 0$. Im Fall $r_i/r_a \to 1$ (Grenzfall der geradlinigen Couette-Strömung) geht $2\,\omega_a/C\,(1 - r_i^2/r_a^2) \to c/C$ und $[\mathfrak{Si}\,\gamma - \mathfrak{Si}\,(\gamma\,r_i^2/r_a^2)]/(1 - r_i^2/r_a^2) \to \mathfrak{Sin}(\tau/A)$, verläuft also die Fließkurve gemäß der Fließformel Gl. [2].

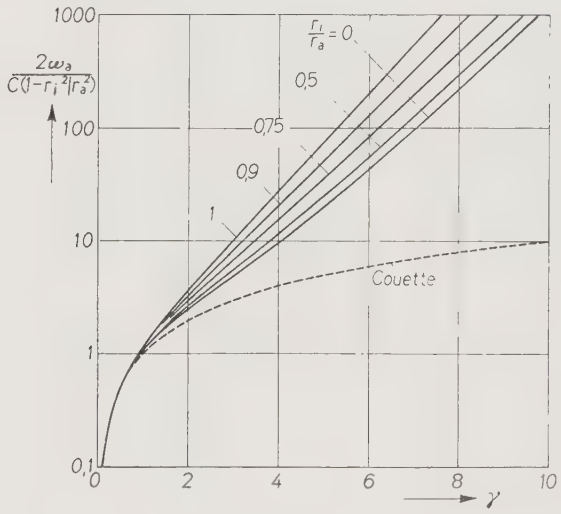

Abb. 8.

Mit Einführung der Hilfsgröße
$\varphi_r = 4\,\pi\,r_i^2\,h\,\omega_a/M\,(1 - r_i^2/r_a^2)$ folgt aus Gl. [13]

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_o} = \frac{\mathfrak{Si}\,\gamma - \mathfrak{Si}\left(\gamma\,\frac{r_i^2}{r_a^2}\right)}{\gamma\left(1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}\right)} \qquad [14]$$

Die Stoffkonstanten A und C mögen wieder mit einem Probierverfahren bestimmt werden. Wenn wir zwei Meßpunkte aus einer im Rotationsviskosimeter gemessenen Versuchsreihe mit den Indizes 1 und 2 kennzeichnen, so ist aus der Gleichung

$$\frac{\omega_{a_1}}{\omega_{a_2}} = \frac{\mathfrak{Si}\,\gamma_1 - \mathfrak{Si}\left(\gamma_1\,\frac{r_i^2}{r_a^2}\right)}{\mathfrak{Si}\,\gamma_2 - \mathfrak{Si}\left(\gamma_2\,\frac{r_i^2}{r_a^2}\right)} \qquad [15]$$

die gesuchte Konstante C eliminiert. Das Verhältnis $\gamma_1/\gamma_2 = M_1/M_2$ ist durch die Messung gegeben. Durch systematisches Probieren sind die Werte von γ_1 bzw. γ_2 so zu ermitteln, daß das gerechnete Verhältnis

von $\omega_{a_1}/\omega_{a_2}$ mit dem gemessenen übereinstimmt. Die Stoffkonstanten A und C sind dann aus den mitgeteilten Gleichungen sofort zu berechnen.

4. Anwendung auf Meßergebnisse

Im Schrifttum sind viele mit dem Kapillar- oder Rotationsviskosimeter erhaltene Meßergebnisse, die ein Nicht-Newtonsches Verhalten der Stoffe erkennen lassen, veröffentlicht. Wenn man aber daran denkt, mit Hilfe obiger Rechnungen zu untersuchen, ob es sich um normal-zähe Stoffe handelt, muß man meist feststellen, daß ein Teil der benötigten Angaben fehlt. Infolgedessen war für die Rohrströmung kein passendes Beispiel aufzufinden.

Die Geschwindigkeitsverteilung zwischen zwei koaxialen Zylindern vom Radienverhältnis $r_i/r_a = 0{,}25$ haben C. Schreck und R. Wille (10) an einer 15%igen Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser durch aufgestreute Teilchen bei verschiedenen Drehzahlen des äußeren Zylinders gemessen. Sie haben allerdings nur das aus allen

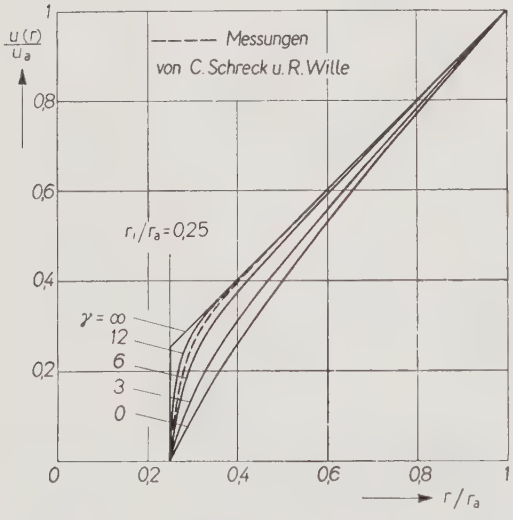

Abb. 9.

Versuchen gemittelte Geschwindigkeitsprofil, wie es in Abb. 9 gestrichelt wiedergegeben ist, mitgeteilt. Ein Vergleich mit den nach Gl. [13] für verschiedene γ-Werte berechneten Profilen zeigt, daß sich das gemessene Profil befriedigend in die Schar einfügt.

Da zu jeder Umfangsgeschwindigkeit u_a aber ein anderes γ gehört, müssen sich die bei den verschiedenen Umfangsgeschwindigkeiten gemessenen Profile eigentlich unterscheiden. Dem untersuchten Drehzahlbereich von 1:10 entspricht aber ein wesentlich kleinerer Wertebereich von γ, so daß die Abweichungen der einzelnen Profile voneinander vermutlich innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

Mit einem koaxialen Zylinderapparat vom Radienverhältnis $r_i/r_a = 0{,}75$ haben F. W. Schremp, J. D. Ferry und W. W. Evans (11) das Fließverhalten konzentrierter polymerer Lösungen untersucht. Für die Darstellung der Fließkurven haben sie die Fließformel Gl. [2] als geeignet angesehen und die beiden Konstanten A und C auf behelfsmäßigem Wege für die einzelnen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ermittelt. Die Meßpunkte selbst haben sie allerdings nur für ein einziges Beispiel, eine 16,5%ige Lösung von Polyisobutylen in Dekalin, bei drei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Diese sind in Abb. 10 eingezeichnet und liegen bei größeren γ-Werten fast alle oberhalb der nach Gl. [13] berechneten zugehörigen Kurve. Deshalb sind die Kon-

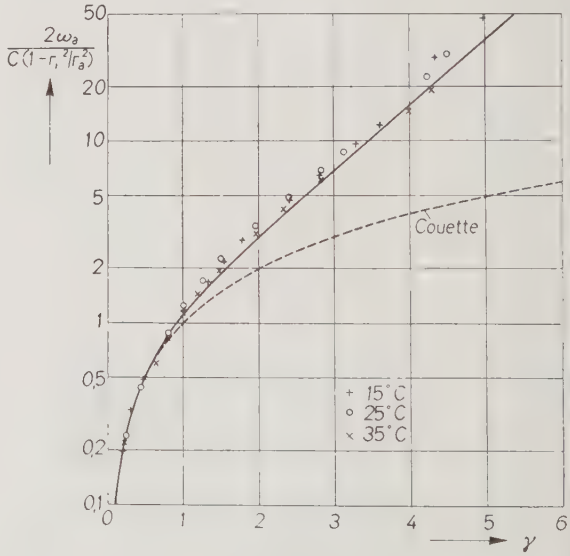

Abb. 10.

stanten A und C nach dem oben angegebenen Probierverfahren genauer bestimmt worden, so daß die Meßpunkte mit der geringstmöglichen Streuung auf die theoretische Kurve fallen. Wie Abb. 11 zeigt, kann man die Fließkurven dieser Polyisobutylen-Lösung in dem untersuchten Temperaturbereich recht befriedigend durch die Fließformel Gl. [2] annähern.

Es stellte sich bei der genaueren Ermittlung der Stoffkonstanten heraus, daß neben

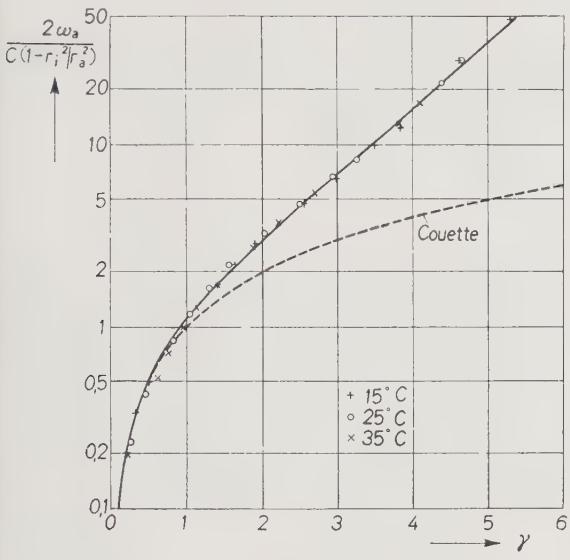

Abb. 11.

C auch A tatsächlich temperaturabhängig ist. Obwohl der untersuchte Temperaturbereich, bezogen auf die absolute Temperaturskala, nur eng ist, sind die angegebenen Temperaturfunktionen Gl. [4a] und [4b] geprüft worden. Der Quotient $A/T = A_1$

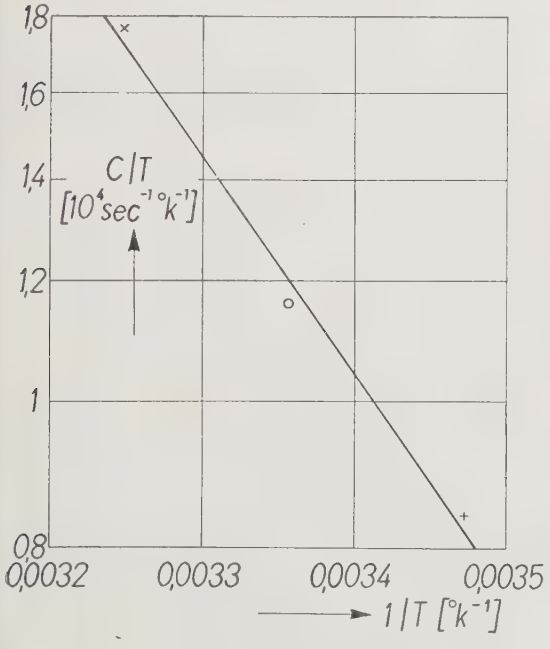

Abb. 12.

	15° C	25° C	35° C
A_1 [kp/m^2 °K]	0,101	0,100	0,105

muß eine Konstante sein. In der Auftragung log (C/T) als Funktion von $1/T$ müssen die Meßpunkte auf einer Geraden liegen (vgl. Abb. 12). Wie man sieht, werden die beiden Forderungen leidlich erfüllt. Eine kritische Beurteilung der Gleichungen [4a] und [4b] muß jedoch Untersuchungen in einem weiteren Temperaturbereich vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

Es wird zusammenfassend über Strömungen normalzäher Stoffe berichtet, deren Fließverhalten durch eine von L. Prandtl angegebene nichtlineare Fließformel beschrieben wird. Die Strömungen im kreisförmigen Rohr, im Spalt und zwischen zwei koaxialen rotierenden Zylindern, die sich für normal-zähe Stoffe noch exakt berechnen lassen, werden behandelt. Für die Rohr- und Spaltströmung wird die Abhängigkeit der Durchflußmenge in der Zeiteinheit vom Druckgefälle mitgeteilt. Die sich auf das Rohr beziehende Formel ist bereits von H. Eyring und Mitarbeitern und später unabhängig von L. Prandtl und F. Vandrey abgeleitet worden. Für die Zylinderströmung wird der Zusammenhang der Winkelgeschwindigkeit des rotierenden äußeren Zylinders mit dem am ruhenden inneren Zylinder gemessenen Drehmoment entwickelt. Das von L. Prandtl und F. Vandrey vorgeschlagene Probierverfahren, mit dem die beiden in der Fließformel auftretenden Stoffkonstanten ermittelt werden können, wird für die verschiedenen Strömungen erläutert. Die Rechenergebnisse für die Zylinderströmung werden auf fremde Messungen angewandt. Der Einfluß der Temperatur auf die Stoffkonstanten wird durch die theoretisch hergeleiteten Temperaturfunktionen richtig wiedergegeben.

Literatur

1) Prandtl, L., Z. angew. Math. Mech. **8**, 85 (1928).
2) Prandtl, L., Phys. Bl. **5**, 161 (1949).
3) Prandtl, L., unter Mitwirkung von F. Vandrey, Z. angew. Math. Mech. **30**, 169 (1950).
4) Eyring, H., J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).
5) Spencer, R. S., J. Polymer. Sci. **5**, 591 (1950).
6) Nádai, A., Beitrag zum Stephen Timoshenko 60th Anniversary Volume (New York 1938) S. 155.
7) Tobolsky, A., R. E. Powell und H. Eyring, in R. E. Burk and O. Grummit, The Chemistry of Large Molecules (Frontiers in Chemistry, Vol. I), (New York 1943), S. 180.
8) Greenblatt J. H. und D. Fensom, Ind. Eng. Chem. **39**, 1037 (1947).
9) Couette, M., Ann. de chim. et phys. (6) **21**, 433 (1890).
10) Schreck, C. und R. Wille, Kolloid-Z. **126**, 98 (1952).
11) Schremp, F. W., J. D. Ferry und W. W. Evans, J. Appl. Phys. **22**, 711 (1951).

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abteilung Reibungsforschung, Göttingen

Die Druckabhängigkeit der Viskosität und ihre Auswirkung auf die Schmierung von Gleitflächen*)

Von W. Kochanowsky, Göttingen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1953)

1. Aufgabenstellung

In den älteren Arbeiten über die Anwendung der hydrodynamischen Theorie auf die Schmiermittelreibung sowie in vielen neueren Untersuchungen wird die Viskosität des Schmiermittels als konstant vorausgesetzt. Es ist jedoch bekannt, daß bei Mineralölen die Viskosität einerseits durch Erhöhung der Temperatur stark abnimmt und andererseits durch das Auftreten hoher Flüssigkeitsdrücke im Schmierspalt zunimmt. Somit ist die Frage interessant, wieweit diese Erscheinungen besonders bei hohen Lasten sich auf die Tragfähigkeit eines Gleitlagers und auf die Reibung auswirken. In der vorliegenden Arbeit soll vornehmlich die Druckabhängigkeit der Viskosität untersucht, dabei aber die mit der Erhöhung des Druckes verbundene Temperaturerhöhung wenigstens qualitativ berücksichtigt werden.

In den meisten bekannt gewordenen Arbeiten, so bei Kießkalt (1), Needs (2) oder Muskat und Evinger (3) wird für die Druckabhängigkeit ein Exponentialgesetz angenommen, wie es im Bereich nicht allzu hoher Drücke mit guter Annäherung aus Viskositätsmessungen bei konstanter Temperatur ermittelt werden kann. Es ist jedoch in hochbelasteten Lagern die Temperatur im Innern der Schmierschicht im allgemeinen nicht konstant, sondern kann je nach der Art des Lagermaterials und der Wärmeabfuhr hohe Werte annehmen, die die meist in der Lagerschale gemessenen Temperaturen erheblich überschreiten. Solche Temperaturen setzen die Viskosität stark herab, so daß es schon aus diesem Grunde wenig sinnvoll erscheint, den Untersuchungen ein Gesetz zugrundezulegen, das aus Messungen bei konstanter Temperatur gewonnen wurde. Die Viskosität wird bei weitem nicht die hohen Werte erreichen, die sich aus dem Exponentialgesetz bei hoher Belastung ergeben.

Ein weiterer Einwand gegen das Exponentialgesetz hat bisher in der Literatur nicht die ihm gebührende Aufmerksamkeit gefunden. Das ist die Tatsache, daß für sehr hohe Drücke der Anwendungsbereich der Theorie beschränkt ist. Wie gezeigt werden wird, liefert die Theorie bei hohen Belastungen des Lagers keine reellen Werte mehr für die Druckverteilung und damit für die Tragfähigkeit, und die Reibung nähert sich bei abnehmender Geschwindigkeit asymptotisch dem Wert „Unendlich" bei einem endlichen Wert der Geschwindigkeit, um bei noch kleineren Geschwindigkeiten ebenfalls nicht mehr reelle Werte anzunehmen. Das starke Anwachsen der Reibung bei kleinen Geschwindigkeiten vergleichen Muskat und Evinger mit dem bekannten Verlauf der Stribeck-Kurven und sehen in dieser Erscheinung eine Bestätigung des Exponentialgesetzes. Gegen dieses Vorgehen spricht die Tatsache, daß die Stribeck-Kurven keine vertikalen Asymptoten aufweisen, sondern bis zur Gleitgeschwindigkeit Null endliche Werte für die Reibung liefern. Vielmehr ist dieses Anwachsen auf den Einfluß der Mischreibung zurückzuführen, der wiederum von der benutzten hydrodynamischen Theorie allein gar nicht geliefert werden kann, da in ihr die Anteile der Festkörperreibung neben der Flüssigkeitsreibung keine Berücksichtigung finden.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst von dem Exponentialgesetz ausgegangen und die Auswertung der sich ergebenden Formeln für die Tragfähigkeit und die Reibung in einer Form vorgenommen, die deutlicher als bei Muskat und Evinger die Grenzen der Anwendbarkeit des Gesetzes vor Augen führt. Es wird sodann gezeigt, daß solche Grenzen nicht auftreten, wenn an Stelle des Exponentialgesetzes den Untersuchungen ein geeignetes Potenzgesetz zugrunde gelegt wird, etwa ein Wurzelgesetz, das bei kleineren Drücken noch ausreichend gut mit dem Exponentialgesetz übereinstimmt, aber bei höheren Drücken erheblich kleinere Werte für die

*) Vorgetragen auf der Tagung des VDI-Arbeitsausschusses „Rheologie" in Bad Meinberg am 9. und 10. März 1953.

Viskosität liefert, wie es ja aus obigen Überlegungen plausibel erscheint. Dabei soll keineswegs gesagt sein, daß die Viskosität des Schmiermittels im Lager tatsächlich einem solchen Wurzelgesetz folgt, sondern lediglich, daß ein Gesetz, welches das unwahrscheinlich hohe Anwachsen der Viskosität bei hohen Drücken nicht liefert, nicht auf die als abwegig erscheinenden Ergebnisse nichtreeller Drücke bei hohen Belastungen und nichtreeller Reibung bei niedrigen Geschwindigkeiten führt. Abschließend werden an einem Zahlenbeispiel der Verlauf der Reibung in Abhängigkeit von der Belastung und der Gleitgeschwindigkeit bestimmt und die Ergebnisse der Annahmen konstanter Viskosität und nach dem Exponentialgesetz bzw. nach dem Wurzelgesetz veränderlicher Viskosität miteinander verglichen.

2. *Die Lösung der Reynoldsschen Gleichung für druckabhängige Viskosität*

Für die folgenden Untersuchungen soll die Reynoldssche Gleichung, die für veränderliche Viskosität bekanntlich in der Form

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{h^3}{\eta}\frac{dp}{dx}\right) = -6\,U\frac{dh}{dx} \qquad [1]$$

geschrieben werden kann, auf einen ebenen, unendlich breiten Gleitschuh der Länge L angewandt werden. Die Spaltweite sei $h = mx$, also $\frac{dh}{dx} = m$ die Neigung des Gleitschuhs. Am Einlauf-Ende x_1 und Auslauf-Ende x_o habe der Druck p den Wert des atmosphärischen Druckes p_o; die Randbedingungen seien also

$$p = p_o \quad \text{für} \quad x = x_1 \quad \text{und} \quad x = x_o, \qquad [2]$$

und die Gleitgeschwindigkeit U habe die Richtung der negativen x-Achse (vgl. Abb. 1).

Gehorcht die Viskosität irgendeinem Druckabhängigkeitsgesetz

$$\eta = \eta\,(p), \qquad [3]$$

so führt man zweckmäßig eine Hilfsvariable Ψ durch die Substitution

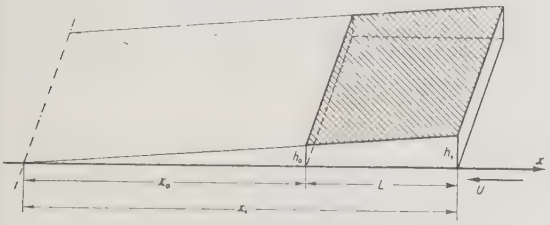

Abb. 1. Geometrische Abmessungen des Gleitschuhs

$$\Psi = \int_{p_o}^{p} \frac{dp}{\eta\,(p)} \qquad [4]$$

ein, für die Gl. [1] in die Form

$$\frac{d}{dx}\left(h^3\frac{d\Psi}{dx}\right) = -6\,U\frac{dh}{dx} \qquad [5a]$$

übergeht mit den Randbedingungen

$$\Psi = 0 \quad \text{für} \quad x = x_1 \quad \text{und} \quad x = x_o. \qquad [5b]$$

Die Lösung des Problems [5] hat für $h = mx$ die seit langem bekannte Form:

$$\Psi = \frac{6\,U}{m^2\,(x_1 + x_o)}\,\frac{(x_1 - x)\,(x - x_o)}{x^2}; \qquad [6]$$

für konstante Viskosität η_o liefert $\Psi \cdot \eta_o$ die Druckverteilung $p - p_o$ im Schmierspalt.

3. *Das Exponentialgesetz*

a) *Druckverteilung im Schmierspalt und Schubspannungsverteilung*

Wir folgen zunächst den bisher üblichen Annahmen, daß die Viskosität η des Schmiermittels exponentiell mit dem Druck anwächst, und schreiben

$$\eta = \eta_o\,e^{\,c\,\frac{p - p_o}{p_o}}; \qquad [7]$$

dabei ist η_o der Wert der Viskosität bei atmosphärischem Druck p_o. Die dimensionslose Konstante c kennzeichnet den logarithmischen Anstieg der Viskosität mit dem Druck. η_o und c sind also zwei Parameter, die die Eigenschaften des Schmiermittels charakterisieren. Mit dem Ansatz [7] liefert Gl. [4]

$$\Psi = \frac{p_o}{c\,\eta_o}\left(1 - e^{-c\,\frac{p - p_o}{p_o}}\right), \qquad [8]$$

und die Umkehrung dieser Gl. [8] lautet

$$\frac{p - p_o}{p_o} = -\frac{1}{c}\ln\left(1 - \frac{c\,\eta_o}{p_o}\,\Psi\right). \qquad [9]$$

Wird hierin für η der Ausdruck nach Gl. [6] eingesetzt, so gibt Gl. [9] die Druckverteilung im Schmierspalt des Gleitschuhs an.

Wir erkennen sofort aus der Gl. [9], daß für die Druckverteilung $p - p_o$ reelle Werte nur existieren, solange der Logarithmus auf der rechten Seite reell ist; es genügt offenbar, die Bedingung für den Größtwert $\Psi_{\max}$ von Ψ aufzustellen. Sie lautet also

$$0 < 1 - \frac{c\,\eta_o}{p_o}\Psi_{\max} \leqq 1. \qquad [10]$$

Aus Gl. [6] erhalten wir

$$\Psi_{\max} = \frac{3}{2}\,\frac{U}{m^2}\,\frac{(x_1 - x_o)^2}{x_1 x_o\,(x_1 + x_o)},$$

oder, wenn wir die üblichen Abkürzungen

$x_1 - x_0 = L$ und $\frac{x_1}{x_0} = \varkappa$, d. h. $x_1 = \frac{\varkappa L}{\varkappa - 1}$ und $x_0 = \frac{L}{\varkappa - 1}$, einführen,

$$\Psi_{\max} = \frac{3}{2} \frac{U}{m^2 L} \frac{(\varkappa - 1)^3}{\varkappa (\varkappa + 1)}. \qquad [11]$$

Führen wir außerdem noch die Abkürzung

$$\beta = \frac{c \eta_0 U}{m^2 p_0 L} \qquad [12]$$

ein, die uns später für eine bestimmte Gleitschuhform (L, m) und ein bestimmtes Schmiermittel (η_0, c) eine dimensionslose Form der Gleitgeschwindigkeit U bedeuten wird, so lautet die Bedingung [10]

$$0 < 1 - \frac{3 \beta}{2 \varkappa} \frac{(\varkappa - 1)^3}{\varkappa + 1} \leqq 1. \qquad [13]$$

Es soll schließlich noch eine dimensionslose Größe R durch

$$R = \frac{2 \varkappa}{3 \beta} \frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1} - (\varkappa - 1)^2 \qquad [14]$$

benutzt werden, die keine anschauliche physikalische Bedeutung hat, sondern sich lediglich als eine bequeme Abkürzung für die spätere Rechnung und die zahlenmäßige Auswertung der Formeln erweist. Die Gültigkeitsbedingung für die Theorie lautet dann

$$0 < \frac{R}{R + (\varkappa - 1)^2} \leqq 1. \qquad [13a]$$

Das Wesentliche dieser Bedingung, nämlich reelle Werte für die Druckverteilung zu gewährleisten, liegt in der unteren Grenze $0 < R$, während die obere Grenze dafür sorgt, daß nach Gl. [9] die Drücke positiv sind; diese Bedingung ist, wie Gl. [13a] zeigt, für den konvergenten Schmierspalt stets erfüllt.

Mit Gl. [6] und [14] liefert Gl. [9] endgültig die Druckverteilung

$$\frac{p - p_0}{p_0} = -\frac{1}{c} \ln \left[1 - \frac{4 \varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} \frac{(x_1 - x)(x - x_0)}{x^2} \right]. \qquad [15]$$

Für die Ermittlung der Reibungskraft spielt die Verteilung der Schubspannung im Schmiermittel an den Oberflächen der Begrenzung eine Rolle. Für sie gilt bekanntlich

$$\tau = \frac{\eta U}{h} \mp \frac{h}{2} \frac{d p}{d x}; \qquad [16]$$

dabei steht das obere Vorzeichen für die bewegte Platte und das untere für den stillstehend gedachten Gleitschuh. Wir wollen uns hier darauf beschränken, die Schubspannung an der bewegten Platte zu berechnen, also nur das obere Vorzeichen berücksichtigen. Nach Gl. [7] und [8] ist

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \frac{c \eta_0}{p_0} \Psi}, \qquad [17]$$

und die Differentiation von Gl. [9] nach x liefert

$$\frac{d p}{d x} = \frac{\eta_0}{1 - \frac{c \eta_0}{p_0} \Psi} \frac{d \Psi}{d x}, \qquad [18]$$

so daß sich mit Gl. [17] und [18] für die Schubspannungsverteilung aus Gl. [16]

$$\tau = \frac{\eta_0}{1 - \frac{c \eta_0}{p_0} \Psi} \left(\frac{U}{m x} - \frac{m x}{2} \frac{d \Psi}{d x} \right) \qquad [19]$$

ergibt. Für Ψ und $\frac{d \Psi}{d y}$ sind hierin die aus Gl. [6] erhältlichen Ausdrücke einzusetzen; wir wollen sie in der für die spätere Integration bequemeren Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \Psi &= -\frac{6 U}{m^2 L} \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \frac{x^2 - (x_1 + x_0) x + x_1 x_0}{x^2}, \\ \frac{d \Psi}{d x} &= -\frac{6 U}{m^2 L} \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \frac{(x_1 + x_0) x - 2 x_1 x_0}{x^3}. \end{aligned}\right\} \qquad [20]$$

Setzen wir diese Ausdrücke in Gl. [19] ein und benutzen wir wieder die Abkürzungen [12] und [14], so erhalten wir nach einer längeren, aber elementaren Umrechnung für die Schubspannungsverteilung

$$\frac{\tau}{m p_0} = \frac{4}{3 c} \frac{\varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} \frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1} \frac{2 L x - \frac{3 \varkappa}{\varkappa^2 - 1} L^2}{\left[1 + \frac{4 \varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} \right] x^2 - \frac{4 \varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} L x + \frac{4 \varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} \frac{\varkappa}{(\varkappa - 1)^2} L^2}. \qquad [21]$$

b) Gesamtlast und Reibungskraft

Die Integrale der Druckverteilung bzw. der Schubspannungsverteilung über die Gleitschuhlänge liefern die Gesamtlast pro Breiteneinheit bzw. die Reibungskraft pro Breiteneinheit des Gleitschuhs. Wir wollen diese Größen noch durch die Gleitschuhlänge L dividieren und erhalten somit die vom Schmierfilm getragene Last pro Flächeneinheit oder mittlere Flächenbelastung

$$\bar{p} = \frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_1} (p - p_0)\, dx \qquad [22]$$

und die mittlere Flächenreibung

$$\bar{\tau} = \frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_1} \tau \, dx. \qquad [23]$$

Hierin sind für die Integranden die Ausdrücke nach Gl. [15] bzw. [21] einzusetzen.

Das Integral in Gl. [22] berechnen wir durch partielle Integration nach der Formel

$$\int_{x_0}^{x_1} \ln[g(x)]dx = x \ln[g(x)]\Big|_{x_0}^{x_1} - \int_{x_0}^{x_1} \frac{x\, g'(x)}{g(x)} dx, \qquad [24]$$

wobei der erste Summand auf der rechten Seite an den Integrationsgrenzen verschwindet und nach den Gl. [20]

$$g(x) = 1 + \frac{4\varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} \frac{x^2 - (x_1 + x_0)\, x + x_1 x_0}{x^2}$$

$$x\, g'(x) = \frac{4\varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} \frac{(x_1 + x_0)\, x - 2\, x_1 x_0}{x^2}$$

zu setzen ist. Wir führen die weiteren Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} A &= x_1 + x_0 = L\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}; \\ B &= -2 x_1 x_0 = -2L^2 \frac{\varkappa}{(\varkappa - 1)^2}; \end{aligned}\right| \quad \left.\begin{aligned} a &= 1 + \frac{4\varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2}; \\ b &= -\frac{2\varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2}(x_1 + x_0) = -\frac{2\varkappa L}{R + (\varkappa - 1)^2}\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}; \\ c &= \frac{4\varkappa}{R + (\varkappa - 1)^2} x_1 x_0 = \frac{4\varkappa^2 L^2}{R + (\varkappa - 1)^2}\frac{1}{(\varkappa - 1)^2} \end{aligned}\right\} \qquad [25]$$

ein. Dann ist wegen der Bedingung [13a]

$$ac - b^2 = \frac{4\varkappa^2 L^2}{[R + (\varkappa - 1)^2]^2}\frac{R}{(\varkappa - 1)^2} > 0,$$

also

$$\sqrt{ac - b^2} = \frac{2L}{R + (\varkappa - 1)^2}\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\sqrt{R},$$

und mit Hilfe der Integralformel

$$\int_{x_0}^{x_1} \frac{Ax + B}{ax^2 + 2bx + c} dx = \frac{A}{2a} \ln(ax^2 + 2bx + c)\Big|_{x_0}^{x_1} - \frac{Ab - Ba}{a\sqrt{ac - b^2}} \operatorname{arc\,tg} \frac{ax + b}{\sqrt{ac - b^2}}\Big|_{x_0}^{x_1} \qquad [26]$$

ergibt sich schließlich aus Gl. [22] und [24] nach einer längeren Zwischenrechnung für die mittlere Flächenbelastung

$$\frac{c\bar{p}}{p_o} = \frac{4\varkappa}{R + (\varkappa + 1)^2}\left[\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}\ln\varkappa - \frac{2\sqrt{R}}{\varkappa - 1}\operatorname{arc\,tg}\frac{\varkappa - 1}{\sqrt{R}}\right]. \qquad [27]$$

Die zahlenmäßige Auswertung dieser Formel geschieht am zweckmäßigsten, indem man für eine Reihe angenommener Werte von $\varkappa$ und R die Werte $\frac{c\bar{p}}{p_o}$ berechnet und gleichzeitig die zugehörigen Werte β nach Gl. [14] ermittelt. Auf diese Weise ist die Abb. 2 entstanden. Sie zeigt die Abhängigkeit der mittleren Flächenbelastung $\frac{c\bar{p}}{p_o}$ in dimensionsloser Form und damit der Tragfähigkeit von den Parametern $\beta = \frac{c\eta_o U}{m^2 p_o L}$ und $\varkappa = \frac{h_1}{h_o}$. Für eine bestimmte Gleitschuhausführung (also vorgegebenes m und L) und ein bestimmtes Schmiermittel (also vorgegebenes η_o und c) und den bekannten Zahlenwert p_o des atmosphärischen Druckes ist β ein Maß für die Gleitgeschwindigkeit U und $\varkappa$ ein Maß für die Schmierspaltweite an der engsten Stelle $h_o = \frac{mL}{\varkappa - 1}$.

Die Abbildung zeigt also für alle vorgebbaren Fälle die mittlere Flächenbelastung als Funktion von Gleitgeschwindigkeit und engster Spaltweite, und es läßt sich auch umgekehrt aus ihr bei vorgegebener Belastung und vorgegebener Geschwindigkeit die sich einstellende engste Spaltweite ermitteln.

Gleichzeitig ist in Abb. 2 auch die Gültigkeitsgrenze $R = 0$ für die Rechnung eingetragen. Diese Kurve hat die Gerade $\frac{c\bar{p}}{p_o} = 2$ als horizontale Asymptote. Da c im allgemeinen ein recht kleiner Wert ist — er hat die Größenordnung $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $3{,}5 \cdot 10^{-3}$, wie Muskat und Evinger angeben, — und p_o etwa 1 kg/cm² ist, bedeutet diese Grenze für hohe Gleitgeschwindigkeiten noch die Möglichkeit recht hoher Belastung. Aber mit kleiner werdender Gleitgeschwindigkeit nimmt nach dem Kurvenverlauf auch die Belastbarkeit stark ab. Dieses Ergebnis erscheint auf den ersten Anblick hin plausibel, da in der Tat bei sehr hoher Belastung und kleiner Gleitgeschwindigkeit der Schmierfilm nicht tragfähig ist. Trotzdem darf die Anwendung der hydrodynamischen Theorie unter den zur Gewinnung der Gl. [1] benutzten Annahmen nicht zu einem solchen Schluß führen; der Schmierfilm muß bei diesen An-

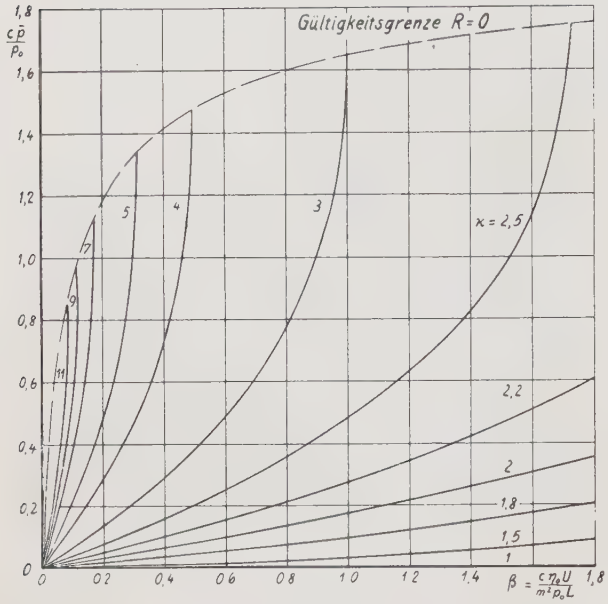

Abb. 2. Tragfähigkeit nach dem Exponentialgesetz in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit und der engsten Spaltweite

nahmen theoretisch bis zur Geschwindigkeit Null herab tragfähig bleiben. Das Ergebnis ist vielmehr allein auf die Annahme des Exponentialgesetzes zurückzuführen, das aus den in der Einleitung genannten Gründen bei derartig hohen Belastungen nicht mehr gilt. Andererseits ist das Versagen des Lagers bei kleinen Geschwindigkeiten auf Einflüsse der Mischreibung zurückzuführen, über die keine Voraussetzungen in der benutzten Theorie gemacht worden sind.

Die Berechnung des Integrals [23] geschieht nach derselben Formel [26], in der jetzt jedoch

$$A = 2 \text{ und } B = -3L\frac{\varkappa}{\varkappa^2 - 1}$$

zu setzen ist. Eine längere Zwischenrechnung liefert dann für die mittlere Flächenreibung

$$\frac{c\bar{\tau}}{mp_o} = \frac{2}{3}\frac{4\varkappa}{R + (\varkappa+1)^2}\left[\frac{\varkappa+1}{\varkappa-1}\ln\varkappa - \frac{3R - (\varkappa+1)^2}{2R}\frac{\sqrt{R}}{\varkappa-1}\operatorname{arc\,tg}\frac{\varkappa-1}{\sqrt{R}}\right]. \qquad [28]$$

Die Division der Gl. [28] durch die Gl. [27] liefert für die Reibungszahl $f = \frac{\tau}{\bar{p}}$ die Form

$$\frac{f}{m} = \frac{2}{3}\left[1 + \frac{\frac{R + (\varkappa+1)^2}{2R}\frac{\sqrt{R}}{\varkappa-1}\operatorname{arc\,tg}\frac{\varkappa-1}{\sqrt{R}}}{\frac{\varkappa+1}{\varkappa-1}\ln x - 2\frac{\sqrt{R}}{\varkappa-1}\operatorname{arc\,tg}\frac{\varkappa-1}{\sqrt{R}}}\right]. \qquad [29]$$

Die Gleichungen für die mittlere Reibung und den Reibungskoeffizienten lassen sich noch formal vereinfachen, wenn an Stelle des $\operatorname{arc\,tg}\frac{\varkappa-1}{\sqrt{R}}$ nach Gl. [27] die mittlere Flächenbelastung $\bar{p}$ eingeführt wird. Dann ergeben sich die Formeln

$$\frac{c\bar{\tau}}{mp_o} = \frac{2}{3}\frac{\varkappa}{R}\left[\frac{\varkappa+1}{\varkappa-1}\ln x + \frac{3R - (\varkappa+1)^2}{4\varkappa}\frac{c\bar{p}}{p_o}\right] \qquad [28a]$$

und

$$\frac{f}{m} = \frac{1}{2} + \frac{1}{R}\left[\frac{2\varkappa}{3\frac{c\bar{p}}{p_o}}\frac{\varkappa+1}{\varkappa-1}\ln\varkappa - \frac{(\varkappa+1)^2}{6}\right]. \qquad [29a]$$

Abb. 3 zeigt die zahlenmäßige Auswertung der Gl. [28] bzw. [28a]. Die gestrichelt gezeichnete Kurvenschar stellt die mittlere Reibung $\frac{c\bar{\tau}}{mp_o}$ in Abhängigkeit von β und $\varkappa$ dar, während die ausgezogenen Kurven die Reibung in Abhängigkeit von β

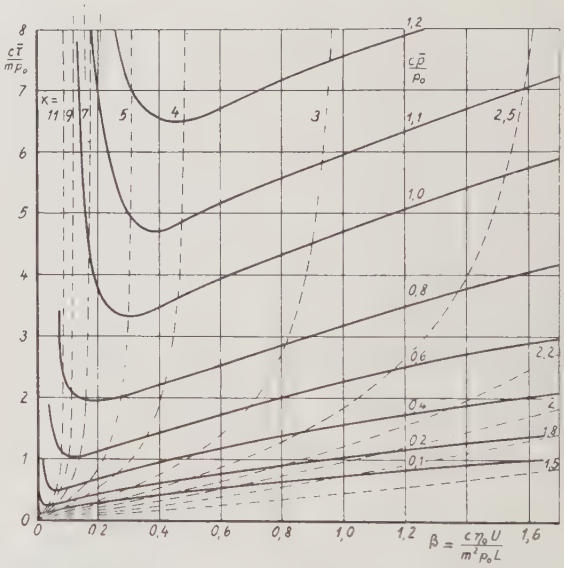

Abb. 3. Reibung nach dem Exponentialgesetz in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit und der engsten Spaltweite (gestrichelte Kurven) bzw. der Belastung (ausgezogene Kurven)

und damit von der Gleitgeschwindigkeit U bei jeweils konstanter Belastung $c\bar{p}/p_o$ zeigen. An den Stellen β, die durch die Gültigkeitsgrenze der Rechnung nach Abb. 2 gekennzeichnet sind, haben die letzteren Kurven je eine vertikale Asymptote; für kleinere Werte β, d. h. kleinere Gleitgeschwindigkeit, liefert die Rechnung keine reellen Werte für die Reibung. Die Reibung nimmt also mit abnehmender Geschwindig-

keit zunächst ab, erreicht ein Minimum und steigt dann stark wieder an. Damit haben die Kurven eine gewisse Ähnlichkeit mit den bekannten Stribeck-Kurven, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß die Stribeck-Kurven noch bis zur Gleitgeschwindigkeit Null herab einen endlichen Wert für die Reibung liefern. Ihr Ansteigen links des Minimums ist dem Einfluß der Mischreibung zuzuschreiben, über den die hier behandelte Theorie keine Aussagen machen kann, da der Anteil der dabei eine Rolle spielenden Festkörperreibung nicht in die Ausgangsgleichung [1] eingeht, sondern lediglich reine Flüssigkeitsreibung untersucht wird. Vielmehr ist bei den vorliegenden Kurven der Abb. 3 das Ansteigen links des Minimums und die vertikale Asymptote bei endlicher Geschwindigkeit allein in der Annahme des Exponentialgesetzes nach Gl. [7] begründet und läßt sich durch Messungen nicht bestätigen.

Daher soll im folgenden das Exponentialgesetz durch ein Potenzgesetz ersetzt werden, das im Bereich kleiner Drücke mit dem ersteren hinreichend genau übereinstimmt und damit sich ebenfalls an die Meßergebnisse bei konstanter Temperatur anschließt. Für große Drücke dagegen liefert es kleinere Werte der Viskosität und erscheint damit, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, aus physikalischen Gründen plausibler, ohne daß hier der Anspruch erhoben werden soll, ein Gesetz für den tatsächlichen Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit vom Druck bei Berücksichtigung der Temperatur gefunden zu haben.

4. *Das Potenzgesetz*

Wir machen für die Druckabhängigkeit der Viskosität zunächst den allgemeinen Ansatz

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{c}{n} \frac{p - p_0}{p_0}\right)^n . \qquad [30]$$

Die Formelzeichen haben dieselbe Bedeutung wie im vorigen Abschnitt; besonders sei darauf hingewiesen, daß c derselbe Parameter sei wie im Exponentialgesetz. Aus den Reihenentwicklungen der Gl. [7] und [30]

$$\eta = \eta_0 e^{c \frac{p - p_0}{p_0}} - \eta_0 \left[1 + c \frac{p - p_0}{p_0} + \frac{c^2}{2!} \left(\frac{p - p_0}{p_0}\right)^2 + \ldots\right]$$

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{c}{n} \frac{p - p_0}{p_0}\right)^n = \eta_0 \left[1 + c \frac{p - p_0}{p_0} + \frac{c^2}{2!} \frac{n - 1}{n} \left(\frac{p - p_0}{p_0}\right)^2 + \ldots\right]$$

folgt, daß, da c stets eine kleine Größe zwischen $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ ist, für kleine Drücke $\frac{p - p_0}{p_0}$ bei Vernachlässigung der Glieder zweiten und höheren Grades in $c \frac{p - p_0}{p_0}$ die Gesetze [7] und [30] genau übereinstimmen. Erst für große Drücke wird ein Unterschied spürbar, der sich aber für die Anwendbarkeit des Potenzgesetzes auch für kleine Geschwindigkeiten als wesentlich erweisen wird.

Mit dem Ansatz [30] liefert Gl. [4] für $n \neq 1$

$$\Psi = \frac{p_0}{c \eta_0} \frac{n}{n - 1} \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{c}{n} \frac{p - p_0}{p_0}\right)^{n-1}}\right], \qquad [31]$$

und die Umkehrung von Gl. [31] lautet

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{n}{c} \left[\frac{1}{\sqrt[n-1]{1 - \frac{n - 1}{n} \frac{c \eta_0}{p_0} \Psi}} - 1\right]. \qquad [32]$$

Setzt man in Gl. [32] für Ψ den Ausdruck von Gl. [6] ein, so liefert sie die Druckverteilung im Schmierspalt des ebenen Gleitschuhs unter Annahme des Viskositätsgesetzes [30].

Wir verfolgen aber die Gl. [32] nicht weiter in ihrer Allgemeinheit, da wir sehen, daß auch hier für $n > 1$ die Wurzel auf der rechten Seite im allgemeinen nicht reell bleibt. Soll die Druckverteilung auch noch für den Größtwert von Ψ nach Gl. [11] reell sein, so gilt die Bedingung

$$0 < 1 - \frac{n - 1}{n} \frac{3 \beta}{2 \varkappa} \frac{(\varkappa - 1)^3}{\varkappa + 1},$$

worin β wieder durch Gl. [12] gegeben ist. Diese Bedingung und Gl. [32] zeigen, daß für $0 < n < 1$ sich in jedem Fall reelle Werte für die Druckverteilung und damit für die Tragfähigkeit und die Reibung ohne Beschränkung der Belastung und der Gleitgeschwindigkeit ergeben. Wir untersuchen daher im folgenden den Sonderfall $n = \frac{1}{2}$, den wir als Wurzelgesetz der Druckabhängigkeit bezeichnen wollen*).

*) Der hier ausgeschlossene Fall $n = 1$, das sog. lineare Druckabhängigkeitsgesetz, führt gleichfalls zu keiner Beschränkung. Seine Anwendung ist jedoch mathematisch weit unbequemer als das Wurzelgesetz.

5. Das Wurzelgesetz

Für das Druckabhängigkeitsgesetz

$$\eta = \eta_o \sqrt{1 + 2\,c\,\frac{p - p_o}{p_o}}, \qquad [33]$$

wobei für den späteren Vergleich mit den Ergebnissen des Exponentialgesetzes der Parameter c wieder denselben Wert wie dort hat, ergibt sich nach Gl. [32] mit $n = \frac{1}{2}$ für die Druckverteilung

$$\frac{p - p_o}{p_o} = \frac{\eta_o}{p_o}\Psi\left(1 + \frac{c}{2}\frac{\eta_o}{p_o}\Psi\right) \qquad [34]$$

oder mit Ψ nach Gl. [6]

$$\frac{p - p_o}{p_o} = \frac{6\,\beta}{c}\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\frac{(x_1 - x)\,(x - x_o)}{x^2}\left[1 + 3\,\beta\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\frac{(x_1 - x)\,(x - x_o)}{x^2}\right]. \qquad [35]$$

β ist hierin wieder durch Gl. [12] gegeben, bedeutet also dieselbe dimensionslose Form für die Gleitgeschwindigkeit U wie früher.

Die Differentiation von Gl. [34] nach x liefert

$$\frac{d\,p}{d\,x} = \eta_o\frac{d\Psi}{d\,x}\left(1 + c\,\frac{\eta_o}{p_o}\Psi\right). \qquad [36]$$

Hieraus ergibt sich nach Gl. [16] unter Berücksichtigung der Gl. [20] für die Schubspannungsverteilung an der bewegten Platte

wegen $$\eta = \eta_o\left(1 + c\,\frac{\eta_o}{p_o}\Psi\right)$$

$$\tau = \frac{\eta_o\,U}{m}\left(1 + c\,\frac{\eta_o}{p_o}\Psi\right)\left(\frac{1}{x} - \frac{m^2\,x}{2\,U}\frac{d\,\Psi}{dx}\right)$$

oder

$$\frac{\tau}{m\,p_o} = \frac{\beta}{c}\frac{L}{x}\left(1 - 6\,\beta\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\frac{x^2 - (x_1 + x_o)\,x + x_1\,x_o}{x^2}\right)\left(1 + 3\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\frac{(x_1 + x_o)\,x - 2\,x_1\,x_o}{L\,x}\right). \qquad [37]$$

Zur Ermittlung der mittleren Flächenbelastung $\bar{p}$ bzw. der mittleren Flächenreibung $\bar{\tau}$ sind wieder die Integrale

$$\bar{p} = \frac{1}{L}\int_{x_o}^{x_1}(p - p_o)\,dx \quad \text{und} \quad \bar{\tau} = \frac{1}{L}\int_{x_o}^{x_1}\tau\,d\,x$$

zu bilden. Die Integration der Gl. [35] liefert wegen

$$\int_{x_o}^{x_1}\frac{(x_1 - x)\,(x - x_o)}{x^2}\,dx = (x_1 + x_o)\ln\frac{x_1}{x_o} - 2\,(x_1 - x_o)$$

und

$$\int_{x_o}^{x_1}\frac{(x_1 - x)^2\,(x - x_o)^2}{x^4}\,dx = -2\,(x_1 + x_o)\ln\frac{x_1}{x_o} + \frac{x_1 - x_o}{3\,x_1\,x_o}[(x_1 + x_o)^2 + 8\,x_1\,x_o]$$

mit $x_1 - x_o = L$ und $\frac{x_1}{x_o} = \varkappa$ für die mittlere Flächenbelastung den dimensionslosen Ausdruck

$$\frac{c\,\bar{p}}{p_o} = 6\,\beta\left\{\left(1 - 6\,\beta\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\right)\ln\varkappa - 2\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\left[1 - \frac{\beta\,\varkappa - 1}{2\,\varkappa + 1}\frac{(\varkappa + 1)^2 + 8\,\varkappa}{\varkappa}\right]\right\}. \qquad [38]$$

Abb. 4 zeigt die Werte $\frac{c\,\bar{p}}{p_o}$ in Abhängigkeit von β und $\varkappa$ und damit von der Gleitgeschwindigkeit U und der engsten Spaltweite $h_o = \frac{m\,L}{\varkappa - 1}$. Der Vergleich mit der entsprechenden Abb. 2 läßt erkennen, daß besonders für kleine Werte h_o, d. h. große $\varkappa$, das Wurzelgesetz kleinere Tragfähigkeit ergibt als das Exponentialgesetz. Dieses Ergebnis ist ohne weiteres anschaulich; denn kleine Spaltweiten bedingen eine hohe Druckentwicklung und damit größeren Anstieg der Viskosität nach dem Exponentialgesetz, also auch höhere Tragfähigkeit als nach dem Wurzelgesetz. Ferner fällt in Abb. 4 die Kurve der Gültigkeitsgrenze der Theorie fort; nach dem Wurzelgesetz trägt der Schmierfilm beliebig hohe Lasten, wenn nur die Gleitgeschwindigkeit entsprechend hoch und die Spaltweite entsprechend klein ist. Und mehr darf die Theorie unter den hier gemachten Voraussetzungen nicht liefern; den Einfluß der Mischreibung bei sehr engem Spalt kann die Theorie nicht bringen.

Zur Integration der Gl. [37] benutzen wir die Integrale

$$\int_{x_o}^{x_1}\frac{dx}{x} = \ln\frac{x_1}{x_o} \text{ und } \int_{x_o}^{x_1}\frac{dx}{x^{n+1}} = \frac{x_1^n - x_o^n}{n\,x_1^n\,x_o^n} \text{ für } n = 1, 2, 3.$$

Dann ergibt sich mit $x_1 - x_o = L$ und $\frac{x_1}{x_o} = \varkappa$ für die mittlere Flächenreibung der dimensionslose Ausdruck

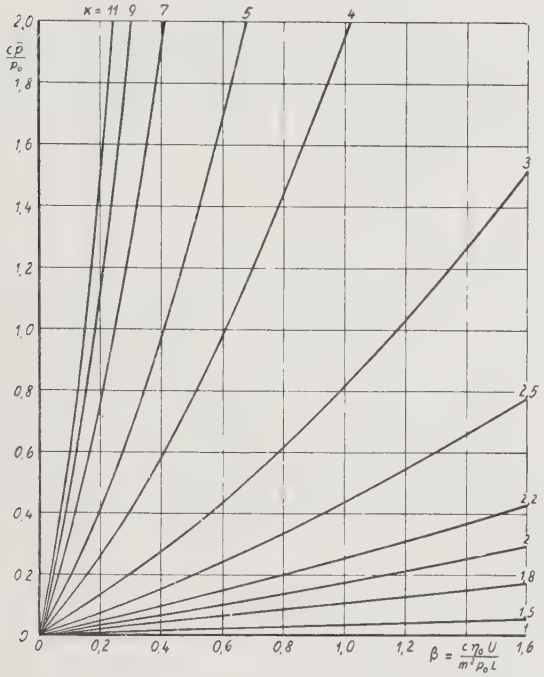

Abb. 4. Tragfähigkeit nach dem Wurzelgesetz in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit und der engsten Spaltweite.

Das Hauptergebnis dieses Abschnittes sehen wir jedoch in der Tatsache, daß nach

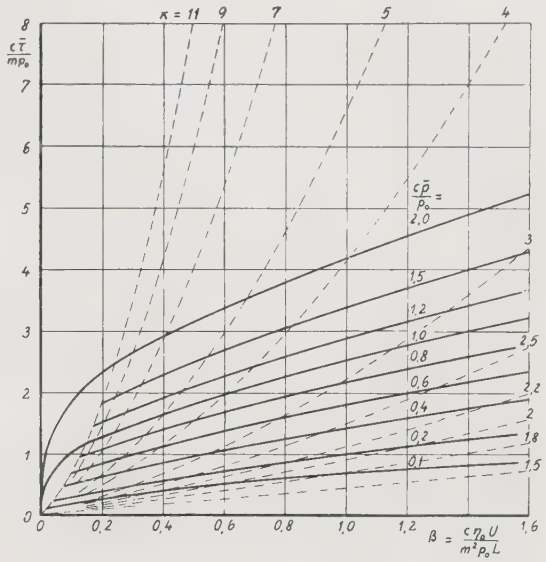

Abb. 5. Reibung nach dem Wurzelgesetz in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit und der engsten Spaltweite (gestrichelte Kurven) bzw. der Belastung (ausgezogene Kurven)

$$\frac{c\,\bar{\tau}}{m p_o} = \beta \left\{ 4\,(1 - 6\,\beta \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \ln \varkappa - 6 \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \left[1 - \beta \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \frac{(\varkappa + 1)^2 + 4\varkappa}{\varkappa} \right] \right\}. \qquad [39]$$

Die Division der Gl. [39] durch die Gl. [38] liefert für die Reibungszahl $f = \frac{\bar{\tau}}{\bar{p}}$ die Form

$$\frac{f}{m} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \frac{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \left[1 + \beta \frac{(\varkappa - 1)^3}{\varkappa\,(\varkappa + 1)} \right]}{2 \left(1 - 6\,\beta \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \right) \ln \varkappa - 4 \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \left[1 - \frac{\beta}{2} \frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \frac{(\varkappa + 1)^2 + 8\varkappa}{\varkappa} \right]} \right\}. \qquad [40]$$

Abb. 5, die wieder analog der Abb. 3 angeordnet ist und die Abhängigkeit der mittleren Reibung $\frac{c\,\tau}{m p_o}$ von β und $\varkappa$ darstellt, zeigt, daß sich nach dem Wurzelgesetz bei gegebener Geschwindigkeit und Schmierspaltweite erheblich kleinere Reibung ergibt als nach dem Exponentialgesetz, und auch bei vorgegebener Belastung (Kurven $\frac{c\,p}{p_o} = \text{const}$) ist die Reibung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit erheblich niedriger als bei Zugrundelegung des Exponentialgesetzes. Auch dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Viskosität nach dem Wurzelgesetz bei hohen Belastungen und damit bei großer Druckentwicklung bei weitem nicht so stark ansteigt wie nach dem Exponentialgesetz.

Abb. 5 in diesem Fall kein Reibungsminimum bei vorgegebener Last und abnehmender Geschwindigkeit auftritt, sondern die Reibung monoton abnimmt bis auf den Wert Null für $\beta = 0$, was auch Gl. [39] bereits zeigte. Bei Beschränkung auf die Untersuchung reiner Flüssigkeitsreibung — das sei hier noch einmal betont — zeigt sich kein Minimum im Verlauf der Reibung. Die Minima in Abb. 3 waren einzig und allein durch die Beschränkung der Gültigkeit der Theorie hervorgerufen worden, da an der Gültigkeitsgrenze theoretisch die Reibung unendlich groß werden müßte und darüber hinaus keine reellen Werte mehr hatte.

Mehr als diese von Muskat und Evinger in ihrer zitierten Arbeit verkannte Tatsache aufzuzeigen, war nicht der Zweck der vorliegenden Arbeit. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß auch das Wurzelgesetz, vornehmlich bei sehr großen Drücken, noch zu hohe Werte für die Viskosität liefert.

Hierüber können jedoch nur Messungen der Viskosität bei verschiedenen Drücken und verschiedenen Temperaturen einerseits und Messungen des Temperaturverlaufes im Innern der Schmierschicht und der Drücke in einem Lager eine befriedigende Auskunft geben. Erst danach ist zu hoffen, daß der Theorie ein brauchbares Druckabhängigkeitsgesetz für die Viskosität geliefert werden kann.

6. Zahlenbeispiel

Abschließend werden die Ergebnisse, die in den Abb. 2 bis 5 zusammengestellt worden sind, an einem praktischen Zahlenbeispiel miteinander verglichen. Wir wählen zu diesem Zweck einen Gleitschuh von der Länge $L = 10$ cm und der Neigung $m = 1 \cdot 10^{-3}$. Als Schmiermitteldaten nehmen wir die von Needs in der zitierten Arbeit angegebenen Werte, die für Valvoline AAX bei 40° C gemessen worden sind; in das metrische System umgerechnet, lauten diese: $\eta_o = 2{,}65 \cdot 10^{-6}$ kg s cm^{-2} und $c = 1 \cdot 10^{-3}$. Für den atmosphärischen Druck setzen wir schließlich $p_o = 1$ kg cm^{-2}. Unter Zugrundelegung dieser Zahlenwerte sind die Abb. 6 und 7 gewonnen worden, die den Verlauf der Reibungszahl $f = \frac{\tau}{\bar{p}}$ in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit U bei verschiedenen Flächenbelastungen darstellen. Auf den Kurven sind außerdem die engsten Spaltweiten h_o, gemessen in $\mu = 10^{-4}$ cm, angegeben, die sich unter der angegebenen Belastung bei den jeweiligen Geschwindigkeiten einstellen. Für die Gleitgeschwindigkeit $U = 0$ ergibt sich nach Gl. [40] der Grenzwert $\frac{f}{m} = \frac{2}{3}$, also im vorliegenden Beispiel $f = \frac{2}{3} \cdot 10^{-3}$.

Wie Abb. 6 zeigt, ergibt sich selbst bei einer Flächenbelastung des Gleitschuhs von 100 kg cm^{-2} noch kein nennenswerter Unterschied in der Reibung, ob man nun das Exponentialgesetz oder das Wurzelgesetz der Untersuchung zugrunde legt, abgesehen von der vertikalen Asymptote bei der Gleitgeschwindigkeit von etwa 0,1 m s^{-1}, die sich als Folge des Exponentialgesetzes einstellt, aber beim Wurzelgesetz nicht auftritt.

In Abb. 7 ist die Rechnung für veränderliche Viskosität, und zwar nach dem Wurzelgesetz, mit der bei konstanter Viskosität verglichen. Es ist wieder die Reibungszahl f in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit U aufgetragen, und zwar diesmal für die Belastungen $\bar{p} = 10$, 100 und 500 kg cm^{-2}; gleichzeitig ist die Spaltweite h_o an der engsten Stelle mit eingetragen. Die ausgezogenen Kurven gelten für veränderliche Viskosität und die gestrichelten für konstante Viskosität $\eta = \eta_o$. Während bei kleinen Belastungen, z. B. $\bar{p} = 10$ kg cm^{-2}

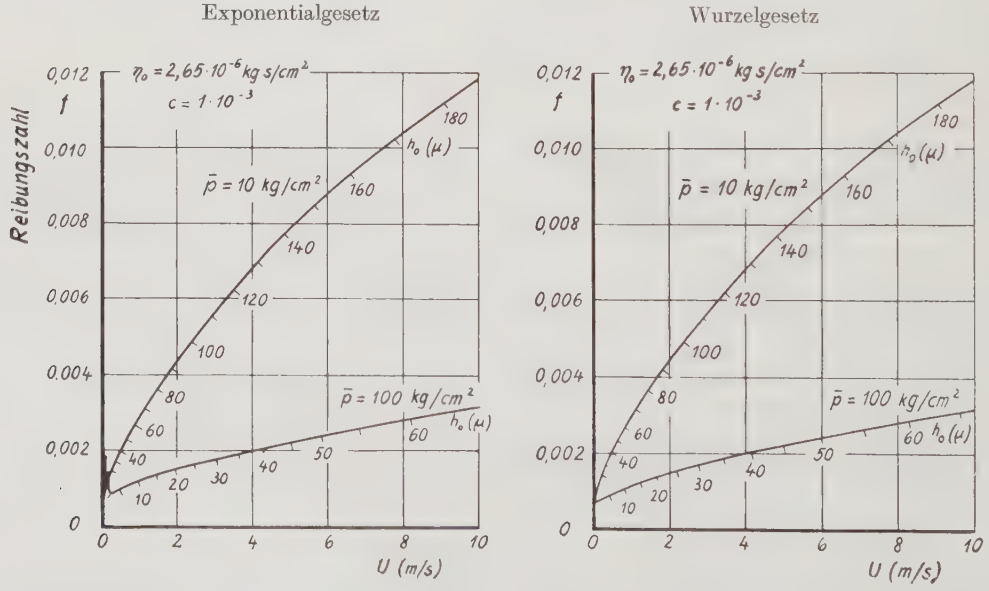

Abb. 6. Zahlenbeispiel: $L = 10$ cm, $m = 1 \cdot 10^{-3}$ sowie $\eta_o = 2{,}65 \cdot 10^{-6}$ kg s cm^{-2}, $c = 1 \cdot 10^{-3}$. Reibungszahl und engste Spaltweite nach dem Exponentialgesetz (linkes Bild) und dem Wurzelgesetz (rechtes Bild) in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Belastung

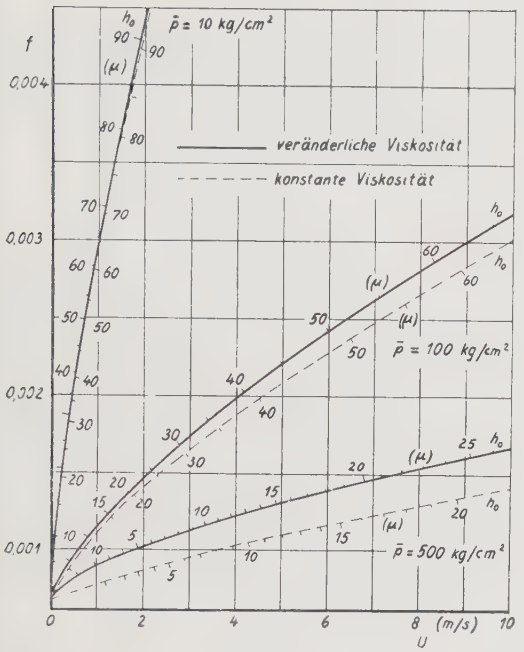

Abb. 7. Dasselbe Zahlenbeispiel wie in Abb. 6. Vergleich der Reibungszahlen für veränderliche Viskosität (ausgezogene Kurven) und konstante Viskosität (gestrichelte Kurven) bei verschiedenen Belastungen

kein nennenswerter Unterschied in der Reibung spürbar ist, wird dieser mit wachsender Belastung immer größer. Während die Erhöhung der Reibung infolge der Druckabhängigkeit der Viskosität bei $U = 10$ m s^{-1} und einer Belastung von 100 kg cm^{-2} etwa 6 % ausmacht, sind es bei 500 kg cm^{-2} bereits annähernd 20 %. Die Steigerung der Tragfähigkeit des Schmierfilms kommt dadurch zum Ausdruck, daß, wie Abb. 7 zeigt, bei gleicher Belastung und gleicher Geschwindigkeit der Schmierspalt unter der Annahme konstanter Viskosität enger ist als bei veränderlicher Viskosität.

Zusammmenfassung

In den meisten bekannt gewordenen Arbeiten, die sich mit der Druckabhängigkeit der Viskosität beschäftigen, wird für diese ein Exponentialgesetz angenommen, wie es im Bereich nicht allzu hoher Drücke mit guter Annäherung aus Viskositätsmessungen bei konstanter Temperatur ermittelt werden kann. Muskat und Evinger legen ein solches Exponentialgesetz für die Zunahme der Viskosität mit dem Druck ihren Untersuchungen über die Schmierung von ebenen Gleitschuhen zugrunde und erhalten für die Reibung unter konstanter Last in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit einen Verlauf, der den bekannten Stribeck-Kurven ähnlich sieht, d. h. mit abnehmender Last zunächst ein Abnehmen der Reibung bis zu einem Minimum und danach ein Anwachsen. Der Unterschied gegenüber den Meßergebnissen besteht aber darin, daß die Theorie noch bei endlicher Geschwindigkeit ein asymptotisches Anwachsen der Reibung gegen Unendlich liefert, während die Messungen bis zur Gleitgeschwindigkeit Null herab noch endliche Werte der Reibung zeigen.

Es wird nun in dem Bericht nachgewiesen, daß der aus der bisherigen Theorie gewonnene Verlauf allein auf das zugrunde gelegte Exponentialgesetz zurückzuführen ist. Es ist besonders bei hochbelasteten Lagern die Temperatur im Innern der Schmierschicht im allgemeinen keineswegs konstant, sondern kann je nach der Art des Lagermaterials und der Wärmeabfuhr recht hohe Werte annehmen, die die Viskosität stark herabsetzen. Legt man daher an Stelle des Exponentialgesetzes z. B. ein Potenzgesetz, speziell ein Wurzelgesetz, das für kleinere Drücke dem ersteren beliebig nahekommt, für große Drücke jedoch erheblich niedrigere Werte der Viskosität liefert, den Rechnungen zugrunde, so zeigt sich der genannte Verlauf der Reibung nicht mehr, vielmehr nimmt sie mit abnehmender Geschwindigkeit monoton ab. Ein solches Ergebnis ist überzeugender. Denn wie bisher wiederholt experimentell nachgewiesen worden ist, ist das Anwachsen der Reibung nach Erreichen des Minimums bei abnehmender Geschwindigkeit auf den Einfluß der Mischreibung zurückzuführen. Ein solches Ergebnis kann aber die benutzte hydrodynamische Theorie allein nicht liefern, da in ihr die Anteile der Festkörperreibung neben der Flüssigkeitsreibung keine Berücksichtigung finden.

An einem Zahlenbeispiel wird abschließend gezeigt, daß selbst bei einer Belastung von 100 kg/cm² sich noch kein wesentlicher Unterschied in der Reibung bei höheren Gleitgeschwindigkeiten zeigt, wenn man das Exponentialgesetz mit dem Wurzelgesetz vergleicht, abgesehen davon, daß das erstere bereits bei endlicher kleiner Geschwindigkeit das Anwachsen gegen Unendlich liefert. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Rechnung mit konstanter Viskosität zeigt die Berücksichtigung der Druckabhängigkeit bei einer Belastung von 10 kg/cm² keine Unterschiede in der Reibung, bei 100 kg/cm² eine Erhöhung um etwa 6% und bei 500 kg/cm² bereits eine Erhöhung um 20%.

Literatur

1) Kießkalt, S., Untersuchungen über den Einfluß des Druckes auf die Zähigkeit von Ölen und seine Bedeutung für die Schmiertechnik. VDI-Forschungsheft 291, (Berlin 1927).

2) Needs, S. J., Trans. Am. Soc. Mech. Eng., **60** S. 347 (1938).

3) Muskat, M. und H. H. Evinger, J. appl. Physics, **11**, S. 739/748 (1940).

Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode

Untersuchungen von Fließeigenschaften mit einfachen mechanischen Modellen.*)

Von Ernst Mewes

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1953)

Fließverhalten und mechanische Modelle

Bei der Untersuchung der Fließeigenschaften der Stoffe ist der unter Belastung auftretende Verlauf der Verlagerungen zu studieren. Die Belastung ist gekennzeichnet durch τ, die Verformung durch γ und die Zeit durch t. Ein über ein Symbol gestellter Punkt bedeutet einmalige Ableitung nach der Zeit, so daß $\dot{\gamma}$ die Verformungsgeschwindigkeit ist.

Wird der in Abb. 1 gekennzeichnete Verformungsverlauf und das in Abb. 2 aufgetragene Fließgesetz festgestellt, so haben wir es mit dem Newtonschen Gesetz zu tun, das beispielsweise bei reinen Flüssigkeiten auftritt. Als Modell dafür wird ein Dämpfer nach Abb. 3 angegeben, bei dem ein solches Verhalten verwirklicht sein soll. Läßt das Fließgesetz dagegen entsprechend dem Binghamschen Gesetz eine Fließfestigkeit erkennen, wie in Abb. 4 dargestellt ist, so wird dafür in dem Modell außer dem Dämpfer ein „Reibungsstein "in Parallelschaltung zum Dämpfer hinzugezogen (s. Abb. 5). Für solche Steine in Modellangaben ist unabhängig davon, ob die tatsächlichen Verhältnisse bei der trockenen Reibung andere Gesetzmäßigkeiten aufweisen, wie z. B. den Einfluß der Gleitgeschwindigkeit, ein bestimmter Bewegungswiderstand angesetzt, der hier mit ϑ bezeichnet wird. — Für alle hier behandelten Modelle lassen sich die Gesetzmäßigkeiten der Verformungen berechnen, i. a. sogar auf recht einfache Weise.

Als weiteres Element kommt in den Modellen die Feder vor. Ist die Feder einem Dämpfer parallel geschaltet (Abb. 6), so gilt dafür bei Einsetzen einer gleichbleibenden Belastung der in Abb. 7 gezeichnete Verlauf mit einer der Belastung proportionalen Endverformung γ_e. Man spricht dann von „Nacheilen". Der Übergang verläuft nach dem Gesetz

$$\gamma = \gamma_e (1 - e^{-t/T_e}), \qquad [1]$$

wobei T_e als Einschwingzeit bezeichnet wird. $T_e = \eta/c$ ist ebenso wie $\gamma_e/\tau = 1/c$ jeweils eine charakteristische Größe des Stoffes. Nach Aufhören der Belastung strebt das System von Abb. 6 wieder seinem Ursprungszustand zu. Eine bleibende Verformung tritt bei diesem System nicht auf. Ein Nachwirken vorangegangener Belastungen ist in gewissen von der Größe abhängigen Zeiträumen festzustellen. Der Rückgang aus einem zur Zeit t_a bestehenden Verformungszustand γ_a verläuft nach der Gleichung

$$\gamma = \gamma_a \, e^{-\frac{t - t_a}{T_e}} \qquad [2]$$

Für die Verformungsgeschwindigkeit gilt der gleiche zeitliche Abfall entsprechend

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_a e^{-\frac{t - t_a}{T_e}}$$

mit

$$\dot{\gamma}_a = -\frac{\gamma_a}{T_e}$$

Ist T_e sehr groß, was z. B. für Ammoniumoleatsole festgestellt ist, so ist ein sehr langsamer Abfall der Verformungsgeschwindigkeit des unter innerer Spannung stehenden Systems festzustellen. Jede Federspannung in diesem System wird, wenn keine äußere Belastung mehr vorhanden ist, mit der Zeit zurückgehen. Wir haben eine innere Relaxation (Entspannung). Eine äußere Relaxation, die aus einem Spannungsabfall bei gleichbleibender Verformung bestehen würde, zeigt sich aber nicht an diesem System. Eine endliche Endgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für $t \to \infty$ ist für $\tau = 0$ nicht möglich.

Geht das Einschwingen nach einem komplizierteren Gesetz als nach [1] vor sich, so können Systeme dafür angegeben werden, die aus mehreren Gliedern der Abb. 6 zusammengesetzt sind. Für Gummi wird mitunter ein Modell entsprechend Abb. 8 angegeben, bei dem die Einschwingzeiten für die beiden Glieder unterschiedlich sind. Bei Belastung mit τ wird

*) Vorgetragen auf der Tagung des VDI-Arbeitsausschusses „Rheologie" in Bad Meinberg am 9. und 10. März 1953.

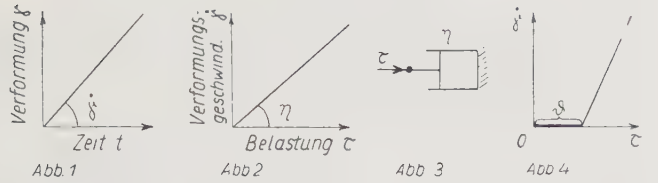

Abb. 1 Abb. 2 Abb. 3 Abb. 4

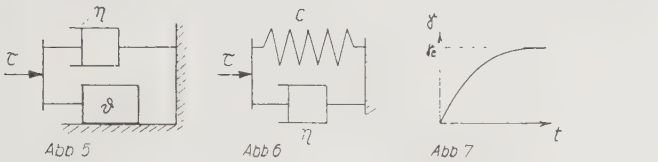

Abb. 5 Abb. 6 Abb. 7

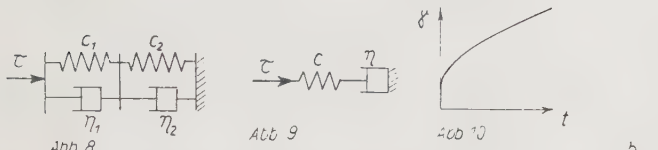

Abb. 8 Abb. 9 Abb. 10

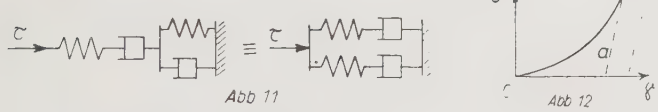

Abb. 11 Abb. 12

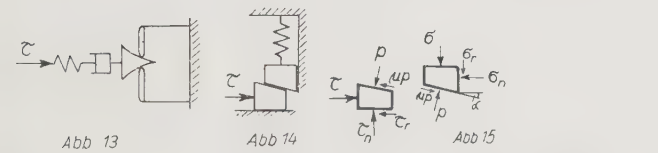

Abb. 13 Abb. 14 Abb. 15

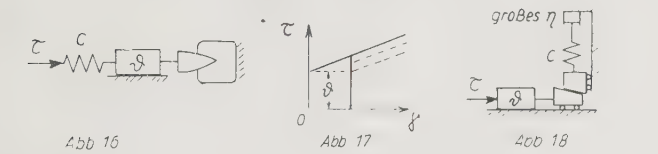

Abb. 16 Abb. 17 Abb. 18

Abb. 1. Verformungsverlauf unter gleichbleibender Belastung bei Newtonschem Fließen
Abb. 2. Einfachstes Fließgesetz
Abb. 3. Dämpfer als Modell für Newtonsches Fließverhalten
Abb. 4. Fließgesetz für Bingham-Körper
Abb. 5. Modell für Bingham-Körper
Abb. 6. Kelvin-Voigt-Modell
Abb. 7. Verformungsverlauf für Kelvin-Voigt-Modell bei Einsetzen einer gleichbleibenden Belastung
Abb. 8. Zusammengesetztes Modell
Abb. 9. Modell für Maxwell-Körper
Abb. 10. Verformungsverlauf für das Modell von Abb. 11 bei Einsetzen einer gleichbleibenden Belastung
Abb. 11. Modell für den Verformungsverlauf von Abb. 10
Abb. 12. Schema eines Belastungs-Verformungs-Schaubildes für lokker zusammenhängende Stoffe, wie Sandboden (3)
Abb. 13. Modell für den Sandboden
Abb. 14. Einfaches Keilmodell
Abb. 15. Belastung der Keilstücke von Abb. 14
Abb. 16. Modell für elastische und plastische Verformung mit Verfestigung
Abb. 17. Belastungs-Verformungs-Schaubild für einen Stoff mit Verfestigung und Erholung
Abb. 18. Modell für die Gesetzmäßigkeiten von Abb. 17

$$\gamma = \tau\left[\frac{1}{c_1}\left(1 - e^{-\frac{c_1}{\eta_1}t}\right) + \frac{1}{c_2}\left(1 - e^{-\frac{c_2}{\eta_2}t}\right)\right], \quad [3]$$

worin noch gesetzt wird:

$$T_1 = \frac{\eta_1}{c_1}; \quad T_2 = \frac{\eta_2}{c_2}$$

Bei einer gegebenen γ-t-Kurve die Parameter T_1, T_2, c_1 und c_2 näherungsweise zu bestimmen, erfordert etwas Analysieren.

Besonderes Verhalten (bedingte Relaxation) eines Körpers bestimmter Eigenart

Besprochen wird nun noch das Verhalten eines solchen Systems (Abb. 8) bei festgehaltenem γ im Anschluß an den Vorgang mit konstantem τ_o. Sofern die Belastung so lange angedauert hat, daß am Ende sowohl e^{-t/T_1} als auch e^{-t/T_2} praktisch gegenüber 1 unbedeutend sind, sind beide Glieder ausgelastet, und bei anschließend festgehaltener Verformung tritt keine Spannungsänderung auf. Ist dagegen für eine Belastungszeit t_a erfüllt:

$$T_1 \ll t_a \ll T_2 \qquad [4]$$

dann ist am Ende der Belastungszeit das erste Glied voll eingefedert, das zweite aber nicht, so daß in der zweiten Feder noch nicht die gleiche Spannung herrscht wie das τ_o in der ersten Feder. Bei anschließend festgehaltener Verformung tritt dann ein Ausgleich der Federdehnungen auf, womit in der ersten Feder ein gewisser Spannungsabfall (innere Relaxation) verbunden ist. Aber auch die äußere Last fällt dadurch etwas ab. Die Größe des Abfalls richtet sich nach dem Abstand der Dehnung der zweiten Feder von dem für große Belastungszeit sich ergebenden τ_o/c_2. Wir wollen sagen, die Relaxation ist bei diesem System eine bedingte. Für die Bedingung [4] ist näherungsweise zur Zeit t_a

$$\gamma_{1a} \approx \frac{\tau_o}{c_1}$$

$$\gamma_{2a} \approx \frac{\tau_o}{\eta_2} t_a$$

Bei $\gamma_a \approx \tau_0 \left(\frac{1}{c_1} + \frac{t_a}{\eta_2} \right) = \text{const}$

mit

$$\gamma_1 \approx \frac{\tau}{c_1}$$

und

$$\gamma_2 = \gamma_a - \frac{\tau}{c_1}$$

ist

$$\tau = c_2 \gamma_2 + \eta_2 \dot{\gamma}_2,$$

so daß aus

$$\tau = c_2 \left(\gamma_a - \frac{\tau}{c_1} \right) \quad \frac{\eta_2}{c_1} \dot{\tau}$$

erhalten wird:

$$\dot{\tau} + \frac{c_1 + c_2}{\eta_2} \tau = \frac{c_1 c_2}{\eta_2} \gamma_a.$$

Hierfür ergibt sich die Lösung

$$\tau = A + B e^{-\frac{c_1 + c_2}{\eta_2} t}$$

mit

$$A = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2} \gamma_a$$

und

$$B = \tau_0 \left[1 - \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2} \left(\frac{1}{c_1} + \frac{t_a}{\eta_2} \right) \right] = f(t_a).$$

Eine von der Belastungsdauer t_a abhängige „bedingte" Relaxation ist damit nachgewiesen.

Weitere Modelle aus Federn und Dämpfern

Je schwächer in Abb. 6 die Wirkung des Dämpfers ist, desto schneller erfolgt das Einschwingen, im Grenzfall in unmerklich kurzer Zeit. Das Auftreten einer momentanen elastischen Verformung stellt also einen Grenzfall des Fließens dar.—Verschiedenartige Verformungen wie elastische Verformung und Folgen flüssigen Verhaltens können überlagert auftreten, wofür dann in Abb. 9 ein Modell angegeben ist. Bei einem solchen System kann Relaxation festgestellt werden. Wird die Feder unter der Wirkung einer Belastung τ_0 zusammengedrückt und die Gesamtverformung alsdann konstant gehalten, so geht die Spannung τ mit der Zeit gegen Null gemäß

$$\tau = \tau_0 e^{-t/T} \qquad [5]$$

mit $T = \eta/c$ als Relaxationszeit.

Es handelt sich hierbei um unbedingte äußere Relaxation.

Wird ein Verformungsverlauf gemäß Abb. 10 festgestellt, wie z. B. bei verschiedenen Kunststoffen, dann gibt das Modell von Abb. 11 ein Systembild dafür. — Es lassen sich verwickeltere Modelle, zusammengesetzt aus parallel gerichteten Federn und Dämpfern, angeben. Über Zusammenhänge dabei geben andere Arbeiten Auskunft (1, 2).

Einführung des Keilmodells zur Erläuterung besonderer Eigenschaften (nämlich „stagnierender" Verformung)

Mit den allein aus Federn und Dämpfern (und Reibungssteinen) aufgebauten Modellen kann man aber noch nicht alle Fließeigenschaften erklären. Als Beispiel dafür wird das Verhalten einiger locker zusammenhängender Stoffe wie Sand (3), Schnee oder Mehl angegeben. Unter kurzzeitiger Druckbelastung sei dabei festgestellt: Der Einfluß der Belastungsdauer auf die Größe der jeweiligen Verformung tritt hinter dem Einfluß der Größe der Belastung fast ganz zurück. Die Verformung des Stoffes ändere sich dabei mit der Belastung entsprechend der ausgezogenen Kurve von Abb. 12. Bei Zurücknahme der Belastung (Linie a in Abb. 12) geht die Verformung nur zu einem sehr kleinen Teil zurück (dem elastischen Anteil, während der plastische Anteil im Sinne der Ausführungen in Kolloid-Z. *130*, 121 (1953) stagnierend genannt wird). Bei lang anhaltender Druckbelastung (Linie b in Abb. 12) wird eine mit der Belastungsdauer zunehmende Vergrößerung der bleibenden Verformung festgestellt. — Auch ein solches Verhalten ist mit einem mechanischen Modell nachzubilden. Man kann sich vielfach erst dann ein gutes Bild von den verschiedenartigen Anteilen der Fließverformungen machen, wenn ein mechanisches Modell dafür angegeben ist. Das Modell für das oben angegebene Verformungsverhalten ist in Abb. 13 aufgezeichnet. Die Feder gibt das schwache elastische Verhalten wieder, der Dämpfer das allmähliche Weiterfließen und der kurvenbegrenzte Stift, der zwischen die von Blattfedern gehaltenen Stücke gedrückt wird, den Hauptteil der Verformung in Form von stagnierender Verformung. Durch die Begrenzungskurve am Stift wird das progressive Gesetz (s. Abb. 12) nachgebildet. Der Stift soll in dem angewandten Bereich selbsthemmend sein, d. h. unter der Wirkung der Normalkräfte und Reibungskräfte werde er nicht zurückgedrückt. Dabei brauchen keine Kohäsionskräfte zwischen dem eindringenden Stift und den beiseitegedrängten Stücken zu bestehen.

Wir haben damit ein weiteres Element für „Strukturmodelle" in Gestalt eines Keils. Für das in Abb. 14 dargestellte Keilmodell mit ebenen Flanken läßt sich für einen Belastungsfall nach Abb. 15 unter der Voraussetzung der Reibungszahlen μ = const an der Keilfläche und μ_r = const an den Seitenflächen der Keilstücke ableiten:

$$\tau = \tau_r + p\,(\sin\alpha + \mu\cos\alpha)$$
$$\sigma = -\sigma_r + p\,(\cos\alpha - \mu\sin\alpha)$$
$$\tau_r = \mu_r \tau_n = \mu_r\, p\,(\cos\alpha - \mu\sin\alpha)$$
$$\sigma_r = \mu_r\, \sigma_n = \mu_r\, p\,(\sin\alpha + \mu\cos\alpha)$$
$$\tau = p\,[\sin\alpha + \mu\cos\alpha + \mu_r\,(\cos\alpha - \mu\sin\alpha]$$
$$\sigma = p\,[\cos\alpha - \mu\sin\alpha - \mu_r\,(\sin\alpha + \mu\cos\alpha)]$$
$$\tau = \frac{(1-\mu\,\mu_r)\,\mathrm{tg}\,\alpha + \mu + \mu_r}{1 - \mu\,\mu_r - (\mu + \mu_r)\,\mathrm{tg}\,\alpha}\,\sigma$$

und mit $\sigma = c\,\varepsilon;\ \varepsilon = \gamma\,\mathrm{tg}\,\alpha$

$$\tau = \frac{(1-\mu\,\mu_r)\,\mathrm{tg}\,\alpha + \mu + \mu_r}{1 - \mu\,\mu_r - (\mu + \mu_r)\,\mathrm{tg}\,\alpha}\,\mathrm{tg}\,\alpha\ c\,\gamma,$$

also ist τ proportional γ. Für ein System, bei dem $\mu_r = 0$ ist, vereinfacht sich die Beziehung zu

$$\tau = \frac{\mathrm{tg}\,\alpha + \mu}{1 - \mu\,\mathrm{tg}\,\alpha}\,\mathrm{tg}\,\alpha\ c\,\gamma \qquad [6]$$

Modelle für Verfestigungseigenschaften (auch mit Erholung)

Bei dem sog. ideal plastischen Körper wird mit einem für Rechnungen idealisierten Verhalten gerechnet. Bei kleinen Verformungen gilt das Hookesche Gesetz. Bei einer bestimmten Größe ist die Grenze der elastischen Verformungen erreicht. Alsdann kommen größere plastische Verformungen hinzu, ohne daß die Spannung wächst.

Wenn dagegen die Spannung mit der plastischen Verformung wächst, so liegt der Fall der sog. Verfestigung vor. Ein Modell dafür ist in Abb. 16 angegeben. Den elastischen Anteil nimmt die Spiralfeder auf, die Fließgrenze bewirkt der Reibungsstein, der plastische Anteil wird von dem Keil aufgenommen. Seine Lagerung ist hier vereinfacht gezeichnet. Für den Fall, daß der elastische Teil unbedeutend ist und der Keil gerade Flanken hat, so daß die Verfestigung linear geht, gilt der ausgezogene Teil der Abb. 17 als Spannungs-Dehnungs-Schaubild. Solange die Belastung unterhalb der Fließgrenze bleibt, rührt sich nichts. Bei Überschreiten derselben steigt die Verformung linear mit der Belastung. Wird zwischendurch entlastet, so ändert sich die Verformung nicht. Ist der Stoff über die Fließgrenze hinaus belastet gewesen und wieder entlastet worden, dann liegt bei Wiederbelasten des Verfestigung aufweisenden Stoffes der Knickpunkt im τ-γ-Schaubild (scheinbare Fließgrenze) bei höheren Spannungswerten als dem der Fließgrenze des jungfräulichen Stoffes. In dem Fall des ausgezogenen Verlaufs von Abb. 17 liegt die scheinbare Fließgrenze bei der höchsten vorangegangenen Belastung.

Bei Metallen ist nun vielfach außer Verfestigung auch sog. Erholung festzustellen. Erholung zeigt sich daran, daß die Erhöhung der scheinbaren Fließgrenze mit der Zeit zurückgeht. Festgestellt wird diese Eigenschaft bei mehrfachen Belastungsversuchen mit verschieden langen Unterbrechungen. Je nach Länge der Unterbrechung gilt dann eine andere der gestrichelten Linien von Abb. 17. Bei dem dieses Verhalten wiedergebenden System von Abb. 18 ist für kurze Vorbelastung und Unterbrechung anzunehmen, daß die Feder den Dämpferkolben noch kaum verstellt hat, die Feder also noch nicht entspannt ist. Wird dagegen eine Zeit abgewartet, so daß die Federspannung den Dämpferkolben hat bewegen können, so gilt eine andere τ-γ-Linie entsprechend der verminderten Vorspannung der Feder. Bei hinreichend langer Wartezeit entspannt sich die Feder wieder ganz, und es tritt jeweils eine Verformung bei Überschreiten der Ursprungsfließgrenze ϑ auf (unterste gestrichelte Linie in Abb. 17). Das System von Abb. 18 gibt also das Verhalten eines Stoffes mit Verfestigung und Erholung wieder, wobei i. a. der Dämpferwiderstandsbeiwert η so groß anzunehmen ist, daß nicht eine schnelle Entspannung der Feder das Merkmal der Verfestigung zurücktreten läßt. — Wird ein solches System einer eine Zeitlang andauernden, hinreichend großen Belastung unterworfen, so fließt das System, das eine anfängliche Verformung

$$\gamma_o = \frac{1 - \mu\,\mathrm{tg}\,\alpha}{\mathrm{tg}\,\alpha + \mu}\,\frac{\tau - \vartheta}{c\,\mathrm{tg}\,\alpha}$$

aufweist, mit der Verformungsgeschwindigkeit

$$\dot{\gamma} = \frac{1 - \mu\,\mathrm{tg}\,\alpha}{\mathrm{tg}\,\alpha + \mu}\,\frac{\tau - \vartheta}{\eta\,\mathrm{tg}\,\alpha}.$$

Letztere ist unabhängig von der Federstärke c. Bei Wegnahme der Belastung bleibt das System in der letzten Stellung. Es gibt für dieses System eine Relaxation

für die innere Spannung σ der Feder ohne äußere Relaxation für τ.

Zusammenhängende Eigenschaften

Es sind dann einige einfache Modelle zusammengestellt worden, an Hand von deren Eigenschaften einige Sätze formuliert werden sollen. Die Modelle sind in Abb. 19 auf der linken Seite angegeben. In der nächsten Spalte dieser Bildtafel sind neben den Modellen die dafür auftretenden Verformungsverläufe bei dem obenstehenden Belastungsverlauf angegeben. Daneben sind die Verläufe der äußeren Belastung für den darüberstehenden Verformungsverlauf wiedergegeben. Das oberste Modell weist bei einer schnellen Verformungsänderung bei kaum veränderter Lage im Dämpfer eine Längen-

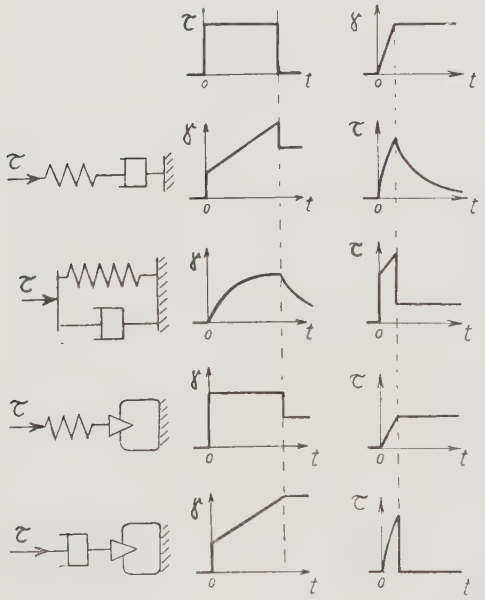

Abb. 19. Zusammenstellung von Verformungs- und Belastungsverläufen für einige Systeme.
Für die in der obersten Reihe stehenden angenommenen Belastungs- bzw. Verformungsverläufe und die links daneben gezeichneten Modelle sind die errechenbaren Verformungs- bzw. Spannungsverläufe aufgezeichnet.

änderung in der Feder mit zugehöriger Kraft auf. Wird anschließend diese Gesamtverformung beibehalten, dann wird durch die Federkraft der Kolben bewegt, und die Spannung geht mit der Zeit zurück. Dies ist die Relaxation. Beim zweiten Modell tritt das Nacheilen im Verformungsverlauf auf. Zunächst läßt der Dämpfer für eine bestimmte Belastung nur eine beschränkte Verformungsgeschwindigkeit zu. Mit der Zeit nimmt das System die der Belastung entsprechende Verformung an. Das gilt auch bei Entlasten. Das dabei auftretende Nachwirken ist ein Spezialfall des Nacheilens. Das dritte Modell zeigt, daß mit Auftreten einer momentanen Einfederung bei Belastung nicht immer Auftreten gleich großer Rückfederung bei Entlastung verbunden zu sein braucht. Dies und das letzte Modell zeigen, daß mit dem Auftreten momentaner und bleibender Verformung nicht Relaxation verbunden zu sein braucht.

Aus dieser Aufstellung (Abb. 19) werden folgende Zusammenhänge festgestellt:

1. Momentane Rückfederung bedingt mindestens gleich große momentane Einfederung bei plötzlichem Be- und Entlasten.
2. Nachwirken einer Belastung (innere Relaxation) bedingt Nacheilen der Verformung bei Einsetzen der Belastung.
3. Unbedingte äußere Relaxation bedingt auch bleibende Verformung nach (genügend lang anhaltender und großer) einsinniger Belastung.

Auf Grund solcher Feststellungen kann auch in den einzelnen Fällen angegeben werden, welche Vorgänge zu beobachten es genügt, um umfassende Aussagen über das Verformungsverhalten machen zu können.

Zusammenfassung

Verschiedene Verformungsgesetzmäßigkeiten können an Modellen nachgebildet werden, die aus Federn, Dämpfern, Reibungssteinen und Keilen zusammengesetzt sind. Die verschiedenartigsten Überlagerungen, auch nichtlineare Gesetzmäßigkeiten, lassen sich hierbei bilden, aber auch einfache Spezialfälle, in denen das Auftreten von reversiblen und irreversiblen Verformungen mit und ohne Einfluß der Belastungsdauer, Nacheilen, Nachwirken und Entspannen (Relaxation) getrennt nachgewiesen werden kann. Das Auftreten von Entspannung kann unter Umständen nur durch kurze vorherige Belastung bedingt sein, wie an einem System nachgewiesen wird. Außer der Verfestigung im plastischen Bereich wird auch das Phänomen der Erholung an Modellen gezeigt. Schließlich ist versucht worden, an Hand von einigen Modellen die bei verschiedenen Versuchsdurchführungen (gleichbleibende Belastung, Entlastung oder gleichbleibende Verformung) auftretenden Eigenschaften in ihren Zusammenhängen zu erfassen.

Literatur

1) Alfrey und Doty, J. Appl. Phys. **16**, 700 (1945).
2) Mewes, ZAMM **32**, 261 (1952); ausführlicher in Ing.-Arch. **21**, 104 (1953).
3) Söhne, Grundlagen der Landtechnik Nr. 3, S. 51. (1952).

Aus dem Institut für landtechnische Grundlagenforschung Braunschweig-Völkenrode

Druckverteilung im Ackerboden und Verformbarkeit des Ackerbodens*)

Von W. Söhne, Braunschweig

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1953)

Der mineralische Ackerboden besteht in der Hauptsache aus Ablagerungen von Bodenteilchen, die durch mechanische oder chemische Verwitterung des Gesteins entstanden sind. Die mechanischen und hydraulischen Gesetzmäßigkeiten des Bodens werden vor allem durch seine Korngrößenverteilung, das Porenvolumen und den Wassergehalt beeinflußt. Die feste Bodensubstanz besteht aus Einzelkörnern verschiedener Größe, die in die Fraktionen > 20-mm-Steine, 20—2-mm-Kies, 2 bis 0,2-mm-Grobsand, 0,2 — 0,02-mm-Feinsand, 0,02—0,002-mm-Schluff, < 0,002-mm-Tonsubstanz eingeteilt sind. Die Tonsubstanz besteht überwiegend aus Tonmineralien von kolloidaler Feinheit. Ein Kriterium für die Bodenart ist die Korngrößenverteilung, die durch eine Sieb- und Schlämmanalyse gewonnen wird. Abb. 1 zeigt die Korngrößenverteilungen von vier verschiedenen Böden. In den Kurven wird in Form von Summenkurven der prozentuale Gewichtsanteil aller Körner angegeben, die jeweils kleiner sind als die daruntergeschriebenen Korngrößen. Zeigt die Kurve in einem bestimmten Bereich eine große Neigung, so ist der Anteil der Körner dieses Bereichs besonders hoch. In Abb. 2 sind die Gewichtsanteile der einzelnen Fraktionen aufgezeichnet.

Das Volumen des Bodens setzt sich aus dem Volumen der festen Bodensubstanz

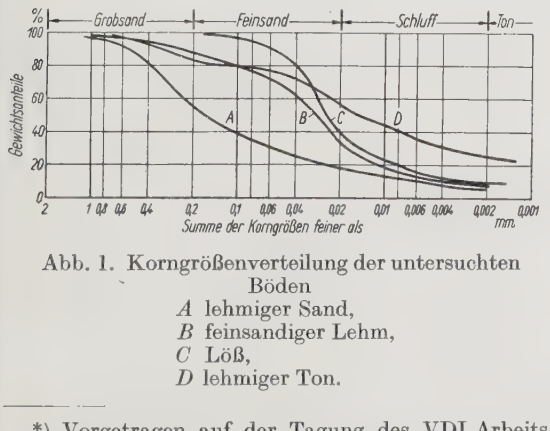

Abb. 1. Korngrößenverteilung der untersuchten Böden
A lehmiger Sand,
B feinsandiger Lehm,
C Löß,
D lehmiger Ton.

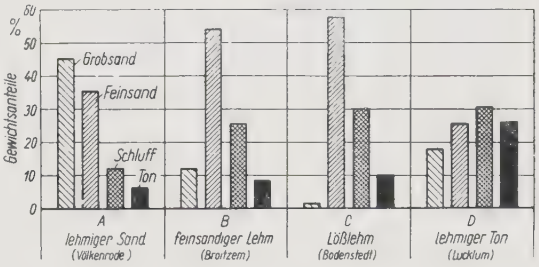

Abb. 2. Zusammensetzung der untersuchten Böden nach Abb. 1

und dem Porenvolumen zusammen, das z. T. mit Luft, z. T. mit Wasser gefüllt ist. Abb. 3 zeigt ein typisches Strukturdiagramm von Ackerboden mit einer schädlichen Bodenverdichtung unterhalb der Pflugsohle. Der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen, im folgenden kurz Porenanteil genannt, beträgt bei einem natürlich gelagerten Ackerboden je nach Jahreszeit und Bodenart rd. 52—44 %, wobei Sandböden im allgemeinen etwas dichter gelagert sind als bindige Böden. Durch Bodenbearbeitung, Pflügen oder Fräsen kann das Porenvolumen bis auf 60 % gesteigert werden; dies ist aber ein labiler Zustand, der sich durch Setzen, vor allem unter dem Einfluß von Regen, bald wieder normalen Werten von 50 % nähert.

Der Wassergehalt bestimmt in starkem Maße das Fließverhalten des Bodens. Je nach dem Wassergehalt kann der Boden sich wie eine Flüssigkeit, eine plastische Masse oder wie ein fester Körper verhalten.

Von Atterberg wurden die folgenden Konsistenzgrenzen von Ton definiert, die in ähnlicher Form auch für Ackerböden allgemein gelten:

1. die obere Grenze der Schwerflüssigkeit, bei der ein Tonbrei so wasserreich ist, daß er fast wie Wasser fließt.
2. die untere Grenze der Schwerflüssigkeit oder die Fließgrenze, bei der zwei Stückchen Tonbrei, in eine Schale gelegt, bei heftigem Stoßen der Schale nicht mehr zusammenfließen wollen.
3. die Klebegrenze, bei der der Ton nicht länger klebt.
4. die Ausrollgrenze, bei der Tonteig sich nicht länger zu Drähten ausrollen läßt, sondern krümelt.

Beim Ackerboden ist der Feuchtigkeitsgehalt im allgemeinen unterhalb der Ausrollgrenze. Er beträgt bei Sandböden zwischen 7—18 Gew.-%, bei Lehm- und Ton-

*) Vorgetragen auf der Tagung des VDI-Arbeitsausschusses „Rheologie" in Bad Meinberg am 9. und 10. März 1952.

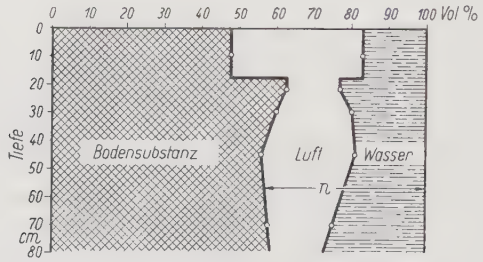

Abb. 3. Bodenprofil mit Pflugsohlenbildung (nach v. Nitzsch)

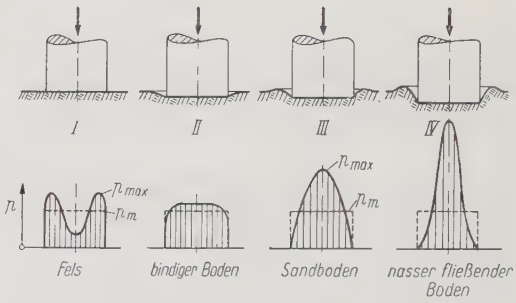

Abb. 4. Sohlendruckverteilung unter Stempeln mit gleicher Belastung [nach Scheidig (2)]

böden zwischen 10—25 Gew.-% des trokkenen Bodens. Unterschreitet der Feuchtigkeitsgehalt die untere Grenze von 7 bzw. 10 %, so verliert der Boden seine dunkle Farbe und wird hell. Ton- und Lehmböden hören bei dieser Grenze auf zu schrumpfen. Überschreitet der Wassergehalt die Grenze von 18 % bei Sandböden und 20—25 % bei Lehmböden, so verringert sich die Kohäsion und die innere Reibung, und der Boden kann bei Belastung sehr viel leichter verdichtet und plastisch verformt werden. Die Böden verlieren mehr oder weniger ihre Tragfähigkeit. Dabei hat auch der Kolloidgehalt, der Humusgehalt und die durch Pflanzenwürzelchen und das Wirken von Kleinlebewesen hervorgerufene „Lebendverbauung" der Krümel (Bodengare) einen großen Einfluß.

Die Druckverteilung im Boden

Bevor man die Verformbarkeit des Bodens untersucht, muß man die Druckverteilung im Boden unter äußeren Lasten kennen. Ein im Boden unter einer äußeren Last entstehendes Spannungsfeld hängt, abgesehen von der Größe und Form der Fläche, in die die Kraft eingeleitet wird, und von der Elastizität des Körpers, der die Kraft auf den Boden überträgt, von den oben näher beschriebenen Bodengrößen, also der Korngrößenverteilung, dem Porenvolumen und der Feuchtigkeit ab. Dabei kann sich das Spannungsfeld auch mit der Belastungsdauer ändern. Es unterscheidet sich somit mehr oder weniger von den Spannungsverteilungen in festen, elastischen Körpern. Man kann die Spannungsverteilung mit hinreichender Genauigkeit durch Messungen, z. B. mit hydraulischen Druckdosen, oder durch Rechnung nach halbempirischen Formeln, z. B. nach Fröhlich (1), bestimmen.

Abb. 4 zeigt die Druckverteilung in der Berührungsfläche unter Stempeln auf Felsen, hartem bindigem Boden, Sandboden und feuchtem fließendem Boden. Bei Sandboden und feuchtem Boden erfolgt an den Rändern ein Ausweichen des Bodens; das führt dort zu einem Abbau der Druckspannungen. Weil die Gesamtlast aber gleich angenommen wird, muß der Druck im Zentrum größer werden. Natürlich hängt die Druckverteilung auch noch vom Stempeldurchmesser ab. Je größer der Stempel ist, um so gleichmäßiger ist die Druckverteilung in der Berührungsfläche. Abb. 5 zeigt die Vertikal-Druckverteilung im Boden unter verschieden großen Kreisflächenlasten, aber gleichem spezifischen Sohlendruck. In einer gewissen Tiefe erhält man eine glockenförmige Druckverteilung. Dabei spielt nicht allein die Größe der spezifischen Druckspannungen an der Oberfläche eine Rolle, sondern auch die Größe der Lastfläche. Nur in geringer Bodentiefe ist die Flächenpressung an der

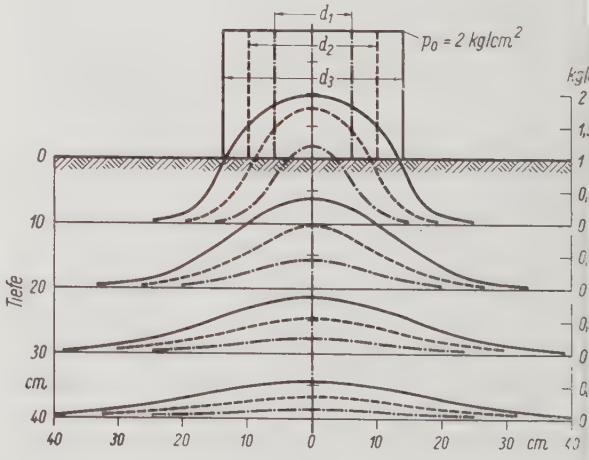

Abb. 5. Druckverteilung unter Kreisflächenlasten gleicher Flächenpressung, aber verschieden großen Druckflächen

$d_1 = 12$ cm ⌀, $d_2 = 20$ cm ⌀, $d_3 = 28$ cm ⌀,
$F_1 = 113$ cm², $F_2 = 314$ cm², $F_3 = 615$ cm²,
$P_1 = 226$ kg, $P_2 = 628$ kg, $P_3 = 1230$ kg.

Oberfläche entscheidend. In größerer Tiefe kommt es auf das Produkt aus Lastfläche mal spezifischer Flächenpressung, also auf die Größe der Gesamtlast, an.

Läßt man die gleiche Last auf verschieden große Flächen wirken, so ist zwar der Druck in geringer Tiefe entsprechend der Flächenpressung an der Oberfläche verschieden, in größerer Tiefe werden die Drücke aber angenähert gleich. In Abb. 6 sind die Linien gleichen vertikalen Druckes im Boden unter verschiedenen Reifen- und Radlasten von 300 bis 1000 kg, aber gleichem Reifeninnendruck von 0,8 atü auf hartem Lehmboden aufgezeichnet. Trotz gleicher Flächenpressung an der Oberfläche reichen unter den größeren Reifen mit höherer Last die Linien gleicher Druckspannungen tiefer hinab. Die Form der Druckzwiebeln hängt von der Festigkeit des Bodens ab. Bei hartem, bindigem Boden sind die Zwiebeln rund, bei nachgiebigem, feuchtem Boden aber erfolgt wieder ein Ausweichen des Bodens zur Seite hin, dadurch konzentriert sich der Druck zur Mitte. Die Druckzwiebeln werden schlanker und reichen tiefer herab, wie z. B. Abb. 7 zeigt. Aus den Druckverteilungen in kg/cm² ist zunächst noch nichts über die Verformung, insbesondere die Verdichtung des Bodens zu entnehmen.

Die Verformbarkeit der Ackerböden

Bei der Untersuchung der Bodenverformungen muß man zwischen der elastischen Bodenverformung und der plastischen Bodenverformung durch Verdichtung und Fließen unterscheiden. Darüber hinaus können sich in den Flächen größter Schubspannung Gleitflächen ausbilden, in denen der Boden abschert und gegeneinander gleitet. Bei der Berechnung der Bodenverformungen muß sich der Ingenieur, der gewohnt ist, mit dem Hookeschen Gesetz zu rechnen, von dem Gedanken einer Proportionalität zwischen Spannung und Verformung freimachen. Auch die relativ kleine elastische Bodenverformung gehorcht diesem Gesetz nur sehr unvollkommen. Von größerer Bedeutung als die elastische ist die plastische Bodenverformung durch Verdichten des Bodens. Darunter ist die Verringerung des Porenanteils durch Druckspannungen infolge äußerer Kräfte zu verstehen. Bei den im folgenden beschriebenen Verdichtungsversuchen wurden Stechzylinder von 284 mm ⌀, 157 mm Höhe und 10 l Rauminhalt verwendet, mit denen der Boden teils in natürlicher Lagerung entnommen war oder in die er locker eingefüllt worden war. Dann wurde er unter einer hydraulischen Presse zusammengedrückt. Abb. 8 gibt das Verdichtungsdia-

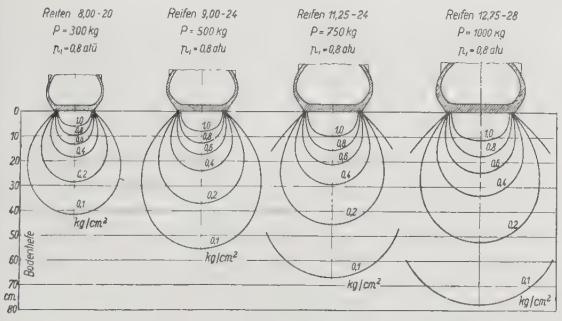

Abb. 6. Druckverteilung unter Schlepperrädern auf hartem Lehmboden

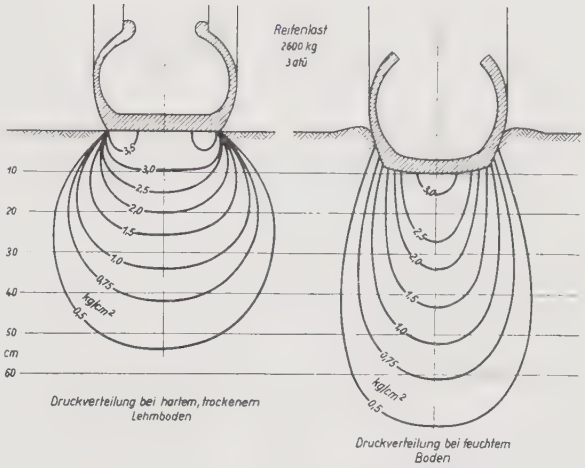

Abb. 7. Druckverteilung unter Bohrturmrädern auf verschieden festem Boden

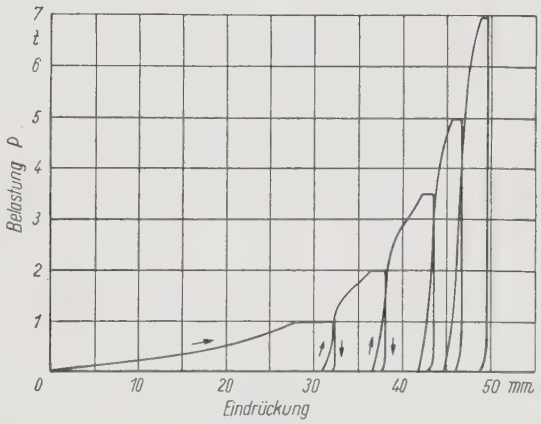

Abb. 8. Verdichtungsdiagramm eines lockeren Lehmbodens (*B*)
Feuchtigkeit des Versuchsbodens 14,3%,
Ausgangshöhe des gefüllten Zylinders 158 mm,
Zylinderquerschnitt 633 cm²

gramm eines lockeren Bodens wieder. Die Abszisse bezeichnet die Eindrückung des Kolbens, die Ordinate die dazu notwendige Kraft. Aus dem Bild geht das stark progressive Ansteigen der Kraft mit zunehmender Verdichtung hervor.

Bei einigen Laststufen wurde die Belastung 3 Min. konstant gehalten, dann entlastet und wieder belastet. Dabei kehrt die Kurve jeweils wieder in den ursprünglichen Verlauf zurück. Aus dem Gewicht der Bodenprobe im Zylinder, seinem nachträglich ermittelten Wassergehalt und seinem jeweiligen Volumen während des Belastungsversuchs kann die Beziehung zwischen Porenanteil und Druck aufgestellt werden.

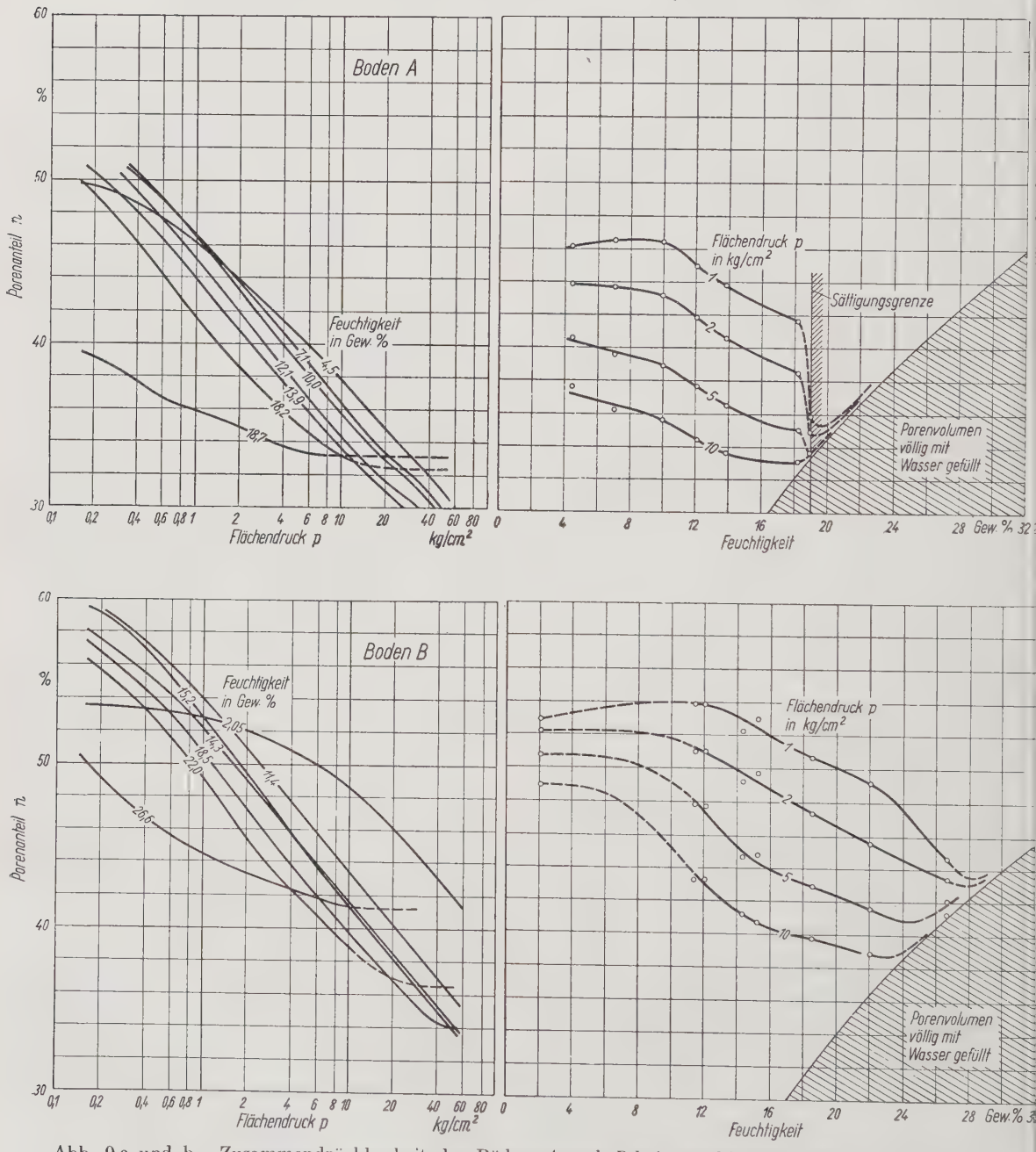

Abb. 9 a und b. Zusammendrückbarkeit der Böden *A* und *B* bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt (Flächendruck *p* im logarithmischen Maßstab aufgetragen)
A lockerer, lehmiger Sandboden
B lockerer, feinsandiger Lehmboden

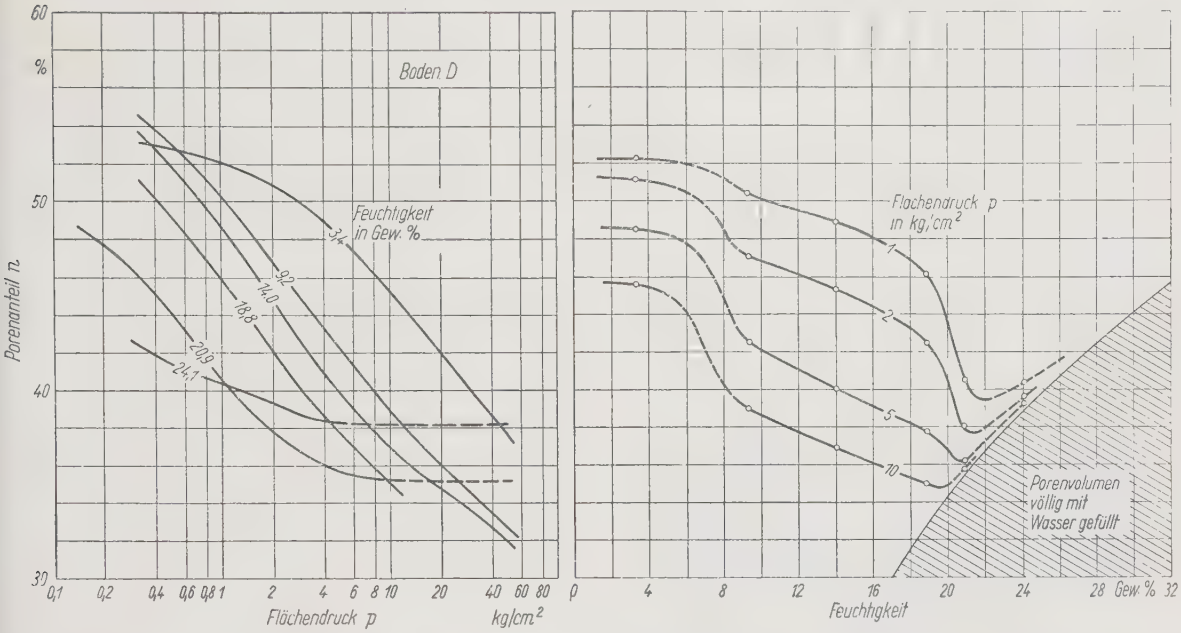

Abb. 9 c. Zusammendrückbarkeit des lockeren, lehmigen Tonbodens *D* bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt

Verdichtung locker eingesiebter Böden

Es wird nun zuerst über die Versuche berichtet, bei denen locker eingesiebte Böden verschiedener Feuchtigkeit verdichtet wurden. Abb. 9 zeigt die Verdichtungskurven von drei Bodenarten bei verschiedener Feuchtigkeit. Die Ordinate gibt den Porenanteil, die Abszisse den aufgebrachten Flächendruck im logarithmischen Maßstab an.

Der logarithmische Maßstab läßt die Gesetzmäßigkeit der Verdichtung besser erkennen als der lineare Maßstab. Aus den Verdichtungskurven wird nämlich eine Schar von in erster Näherung geraden Linien. Der ursprünglich lockere Sandboden z. B. von 13,9 % Feuchtigkeit wird z. B. bei einem Druck von 1 kg/cm² auf 44 % Anteile des Porenvolumens verdichtet. Erhöht man den Druck auf 10 kg/cm², d. h. um 1000 %, so verringert sich der Porenanteil auf 34 %, also um 10 %. Eine jeweilige Druckerhöhung von 25 %, z. B. von 0,8 auf 1 kg/cm² oder von 8 auf 10 kg/cm², bewirkt eine Verdichtung von 1 % Porenanteil. Einen solchen Dichteunterschied kann man aber gerade noch mit dem Pyknometer messen. Eine Verdoppelung des Druckes ruft eine zusätzliche Verdichtung um rd. 3,5 % Porenanteil hervor. Einen ganz entscheidenden Anteil auf die Verdichtbarkeit des Bodens hat ferner die Feuchtigkeit. Um diesen Boden z. B. auf 38 % Porenanteil zu verdichten, benötigen wir bei 18,7 % Feuchtigkeit 0,4 kg/cm², bei 14 % Feuchtigkeit 4 kg/cm² und bei 4,5 % Feuchtigkeit 10 kg/cm². Ähnliches gilt für die anderen Böden *B* bis *D*. Sobald ein Porenanteil erreicht ist, bei dem alle Poren mit Wasser gefüllt sind, läßt sich der Boden bei kurzzeitiger Belastung nicht mehr weiter verdichten, d. h. die Kurven laufen in Horizontalen aus. In Abb. 9 rechts sind die Porenanteile aufgetragen, die sich bei konstanten Flächendrücken von 1, 2, 5 und 10 kg/cm² in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit ergeben. Im Bereich der normalen Ackerfeuchtigkeit erfolgt ein stetiger Abfall der Porenanteile. Bei etwas über 18 % Feuchtigkeit sinkt aber beim Sandboden A der Porenanteil plötzlich ab. Dieser Sprung fällt hierbei mit der Wassersättigung zusammen, d. i. die Wassermenge, die der Boden mit eigener Kraft zu halten vermag. Bei höherer Feuchtigkeit entspricht das schraffierte Gebiet dem völlig mit Wasser gefüllten Porenvolumen. Nur bis zu diesem Porenanteil kann ein Boden bei kurzzeitiger Belastung verdichtet werden.

Für sandigen Lehmboden *B* sind gegenüber dem Sandboden *A* die Kurvenscharen in einen Bereich höherer Porenanteile gerückt. Bei höherer Feuchtigkeit fallen die Kurven nicht so steil ab wie für Sandboden *A*.

Der lehmige Ton *D* liegt in seinem Verdichtungsverhalten zwischen dem lehmi-

gen Sandboden A und dem feinsandigen Lehm B.

In der Bodenmechanik wird im allgemeinen die Gesetzmäßigkeit der Verdichtung durch die Formel

$$\varepsilon = -A \ln (p + p_c) + C$$

dargestellt (3). Unter der Porenziffer ε ist das Verhältnis vom Porenvolumen zum Volumen der festen Substanz wiedergegeben. Nach der Formel ändert sich also die Porenziffer proportional dem Logarithmus des aufgebrachten Druckes. Nach den Versuchen des Verfassers scheint die Gesetzmäßigkeit aber eher der Formel

$$n = -A \ln (p + p_c) + C$$

zu entsprechen. Hierbei bedeutet n der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen. Zwischen Porenziffer ε und Porenanteil n besteht die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{n}{1 - n}.$$

Die in der Abb. 9 mitgeteilten Versuchsergebnisse wurden bei einer konstanten Verformungsgeschwindigkeit von 15 mm/min. gewonnen. Die Verformungsgeschwindigkeit und die Belastungsdauer haben aber ebenfalls einen gewissen Einfluß auf die Verdichtbarkeit des Bodens.

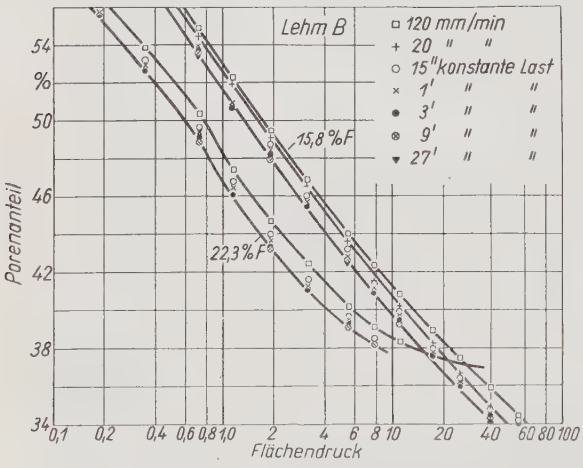

Abb. 10. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Verdichtbarkeit des lockeren, feinsandigen Lehmbodens B

In Abb. 10 sind die Ergebnisse von Parallelversuchen bei 15,8 und 22,3 % Feuchtigkeit, aber verschiedener Verformungsgeschwindigkeit bzw. Belastungsdauer wiedergegeben. Die Geschwindigkeit, mit der der Kolben in den Zylinder hineingedrückt wurde, betrug dabei 120 und 20 mm/min. Außerdem wurde an einzelnen Stellen die Last konstant gehalten und bei 15 sec., 1 min., 3 min., 9 min. und 27 min. die Eindrückung aufgezeichnet.

Verdichtung natürlich gelagerter Böden

Von größerer Bedeutung als die Verdichtbarkeit locker eingesiebter Böden ist die Verdichtbarkeit natürlich gelagerter Böden, die schon von vornherein eine gewisse Dichte haben. Um diese Frage zu untersuchen, wurden mit dem Stechzylinder Bodenproben in möglichst ungestörtem Zustand entnommen und verdichtet.

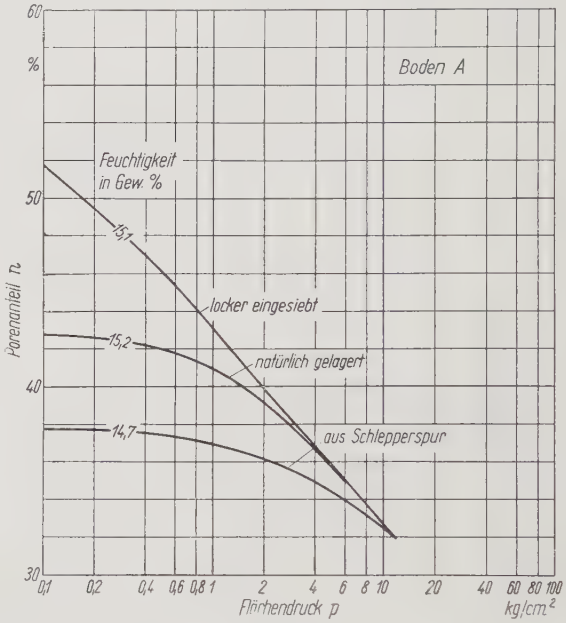

Abb. 11 a.

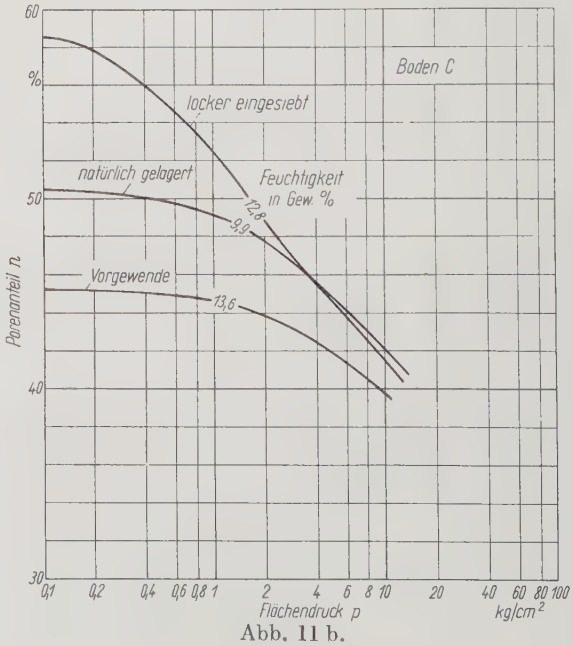

Abb. 11 b.

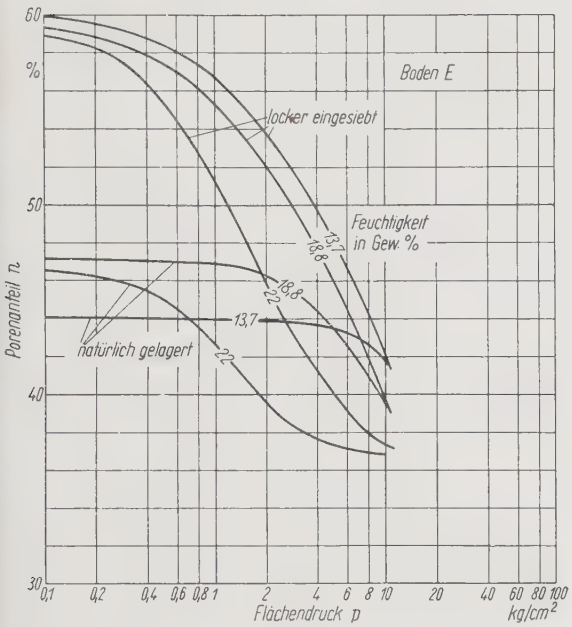

Abb. 11 c.

Abb. 11. Zusammendrückbarkeit des lehmigen Sandbodens *A*, des Lößbodens *C* und des lehmigen Tonbodens *E* bei verschiedener Ausgangsdichte

Die Abb. 11 zeigt das Verhalten natürlich gelagerter Böden im Vergleich zu lokker eingesiebten Böden. Im allgemeinen laufen dabei die Kurven der natürlich gelagerten Böden in die der locker eingesiebten Böden ein. Lediglich bei hoher Feuchtigkeit zeigte sich bei lehmigem Ton ein anderes Verhalten. Im ganzen bedarf es aber noch weiterer Versuche, um diese Frage völlig zu klären.

Das plastische Fließen des Bodens

Neben der Verdichtung des Bodens, die dadurch hervorgerufen wird, daß sich unter einem aufgebrachten Druck die Krümel verformen und die Poren ausfüllen, also die einzelnen Körner verlagern, kann gleichzeitig ein plastisches Fließen des gesamten Bodens stattfinden, wenn die Hauptspannungen σ_1, σ_2 und σ_3 sehr verschieden sind, also Schubspannungen vorhanden sind, die die Fließfestigkeit überschreiten. Das ist besonders am Rande von Auflasten der Fall. Durch das Fließen, also das seitliche Ausweichen des Bodens, erklärt sich auch der starke Abbau der Hauptspannung am Rande von Auflasten. Dabei hat die Größe der Lastfläche einen entscheidenden Einfluß. Plastisches Fließen spielt vor allem bei feuchten Böden eine erhebliche Rolle auf den Rollwiderstand und die Zugkraft von Schleppern.

Ein nasser Boden, dessen Porenvolumen restlos mit Wasser gefüllt ist, läßt sich bei kurzzeitiger Belastung nicht mehr verdichten, eine nennenswerte Belastung, z. B. durch darüberrollende Räder, ist aber trotzdem nicht möglich, weil der Boden seitlich unter der Belastung wegzufließen beginnt, die Räder eine zu tiefe Spur hinterlassen und der Rollwiderstand zu groß wird. Eine meßtechnische Erfassung der plastischen Verformung ist nicht einfach, zumal sie im allgemeinen gleichzeitig mit der Verdichtung auftritt.

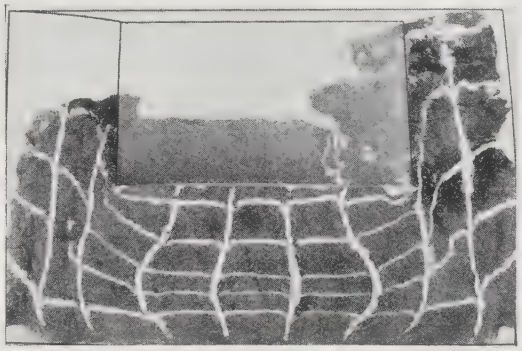

Abb. 12. Plastische Bodenverformung unter einem Stempel bei verhinderter Seitenausdehnung

Abb. 12 zeigt die Versuche, die plastische Verformbarkeit des Bodens zu erfassen. Dazu wurde in einem mit natürlich gelagertem Boden gefüllten Zylinder ein Stempel hereingedrückt, dessen Querschnitt etwa $^1/_3$ des Zylinderquerschnittes betrug. Dabei quoll der Boden zwischen Stempel und Zylinderwand hoch und nahm die Zylinderwand mit. Zwischen der Unterlage und Zylinderwand bildete sich ein Schlitz, durch den der Boden plastisch herausquellen konnte. Die aufgebrachte Kraft erreichte einen Maximalwert, wenn der Schlitz eine gewisse Breite erreicht hatte, und fiel dann wieder ab. Die auf diese Weise bestimmten Maximaldrücke hingen ganz entscheidend von der Feuchtigkeit ab, wie aus Abb. 13 hervorgeht. Auch ein relativ trockener Boden verformte sich plastisch, aber die dazu notwendigen Drücke sind bei 10 % Feuchtigkeit rd. hundertmal so hoch als bei demselben Boden mit 26 bis 28 % Feuchtigkeit. Die Maximalwerte, aufgetragen über der Feuchtigkeit, für Bodenproben mit einem Ausgangsporenanteil von 43 und 47,8 % zeigen, daß bei trockenem Boden mit größerer Dichte die Kräfte erheblich höher waren, während sich bei feuchtem Boden kein

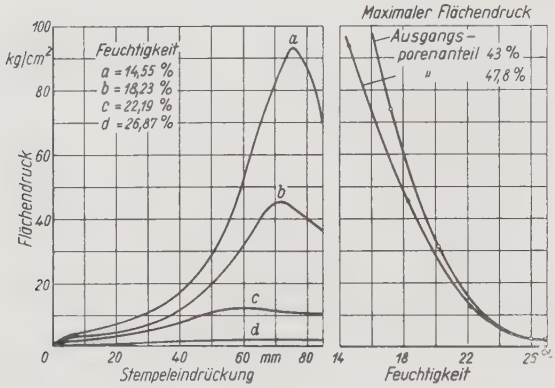

Abb. 13. Plastische Bodenverformung des feinsandigen Lehmbodens *B* bei verschiedener Feuchtigkeit

wesentlicher Unterschied mehr ergab. Eine geringe Änderung der Feuchtigkeit wirkt sich mehr aus als eine Änderung der Belastungsgeschwindigkeit bzw. der Belastungsdauer. Die Ergebnisse dieser Versuche, das plastische Fließen zu bestimmen,

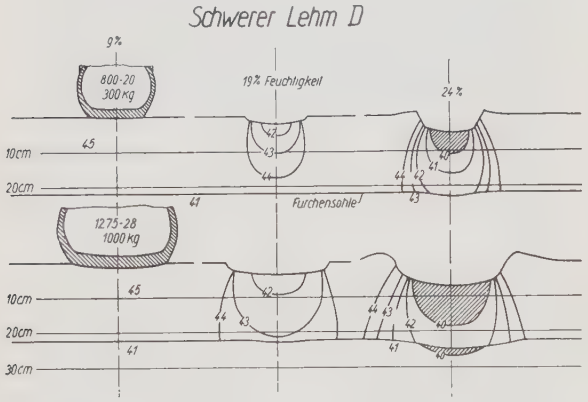

Abb. 14. Verdichtung des lehmigen Tons *D* unter Schlepperrädern bei verschiedener Feuchtigkeit, Ausgangs-Porenanteil in der Ackerkrume 45%, im Untergrund 41%

hängen von der geometrischen Form der Versuchseinrichtung ab, können also nur als Vergleichswerte angesehen werden.

Zusammenfassung

Das mechanische Verhalten des Ackerbodens wie des Bodens ganz allgemein wird durch die Korngrößenverteilung, das Porenvolumen und den Wassergehalt des Bodens beeinflußt. Daher ist es nicht möglich, die Druckverteilung im Acker unter Belastungen und die davon herrührenden Bodenverformungen nach exakten mathematischen Beziehungen zu berechnen, wie sie für einen homogenen isotropen Werkstoff im elastischen Bereich gelten. Immerhin kann man die Druckverteilung nach halbempirischen Formeln mit einer gewissen Genauigkeit berechnen oder mit Druckdosen messen, die im allgemeinen für die landtechnische Bodenmechanik genügt. Die Verdichtbarkeit verschiedener Böden wurde bei verhinderter Seitenausdehnung in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit gemessen und kann gesetzmäßig dargestellt werden. Die Untersuchungen über das plastische Fließen der Böden ergaben bisher nur Vergleichswerte, die von der geometrischen Form der Versuchseinrichtung abhängen.

Die Ergebnisse kann man bei der Untersuchung der Beeinträchtigungen des Pflanzenwachstums durch Bodenverdichtungen anwenden. Abb. 14 zeigt die Bodenverdichtung unter Schlepperreifen bei verschiedener Feuchtigkeit auf lehmigem Ton. Bei einem Porenanteil unter 40% muß man u. U. mit einer Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums rechnen. Allerdings ist diese Grenze noch nicht eindeutig bestimmt. Weitere Anwendungen ergeben sich bei Untersuchungen zur Verringerung des Rollwiderstandes und Schlupfes von Schlepperreifen. Schließlich dürften die Ergebnisse auch für die allgemeine Bodenmechanik im Erd- und Grundbau von Interesse sein.

Literatur

1) Fröhlich, O. K., Druckverteilung im Baugrund (Wien 1934).
2) Scheidig, A., Die Bautechnik **9**, 273 (1931).
3) Terzaghi, C. v., Erdbaumechanik (Wien 1925).
4) Söhne, W., Grundlagen der Landtechnik **1951**, H. 1, S. 87—94.
5) Söhne, W., Grundlagen der Landtechnik **1952**, H. 3, S. 51—59.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel u. Cie., Düsseldorf

Über die Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Paraffinkettensalze

Von H. Lange

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 6. März 1953)

I. Einleitung

Stauff (11) hatte theoretisch abgeleitet und experimentell bestätigt, daß innerhalb einer homologen Reihe von Paraffinkettensalzen, z. B. in der Reihe der Na-Salze gesättigter Fettsäuren, der Logarithmus der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung c_k mit zunehmender Anzahl n_C der C-Atome in der Fettkette linear abnimmt. Es besteht also die Beziehung

$$\log c_k = - k_1 \cdot n_C + k_2 \qquad [1]$$

Diese Gleichung ist aber nur für den Fall abgeleitet und bestätigt, daß sich nur ein solcher Kolloidelektrolyt von einheitlicher Kettenlänge in der Lösung befindet. Es ist das Ziel der folgenden Untersuchung, festzustellen, in welcher Weise c_k in Mi-

schungen zweier oder mehrerer Kolloidelektrolyte vom Mischungsverhältnis abhängt.

Corrin und Harkins (1) sowie Klevens (5, 6) hatten bereits c_k-Messungen an Mischungen von je zwei K-Salzen von Fettsäuren sowie an Mischungen von je einem solchen Salz und Na-Dodecylsulfat ausgeführt. Die von ihnen erhaltenen Zahlenwerte können zur Lösung der Frage mit herangezogen werden. Jedoch ist es möglich, daß bei den Alkalisalzen von Fettsäuren Komplikationen dadurch eintreten, daß die Stärke der Hydrolyse bei den verschiedenen Homologen sehr unterschiedlich ist, wie u. a. aus den Daten von McBain, Laurent und John (10) hervorgeht. Daher wurden eigene Messungen an Na-Alkylsulfaten ausgeführt, und zwar an Gemischen von Na-Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Oktadecylsulfat. Auch wurden Mischungen aus Alkylpyridiniumbzw. Alkyltrimethylammonium-Halogeniden in die Untersuchungen mit einbezogen.

II. Experimentelles

Zu den c_k-Messungen wurde zuerst die Farbstoffmethode von Corrin und Harkins (2) mit Pinacyanolbromid für anionaktive und mit Eosin für kationaktive Stoffe angewandt. Bei manchen Mischlösungen erstreckt sich aber der Farbumschlag über einen verhältnismäßig großen Konzentrationsbereich, so daß die Genauigkeit für quantitative Vergleiche mit den weiter unten folgenden theoretischen Berechnungen nicht ausreicht. Es ist anzunehmen, daß man bei Zuhilfenahme eines Spektralphotometers auch in diesen Fällen genügend genaue c_k-Werte erhalten hätte. Die Untersuchungen wurden jedoch mit Hilfe von Leitfähigkeitsbestimmungen weitergeführt. Es wurden durch Messungen bei Konzentrationen in der Umgebung von c_k die Knickpunkte der $\Lambda_v - \sqrt{m}$-Kurven bestimmt (Λ_v = Äquivalentleitfähigkeit, m = gesamte molare Konzentration). Diese Knickpunkte, die z. B. für reine Na-Alkylsulfate aus den Leitfähigkeitskurven von Lottermoser und Püschel (9) zu ersehen sind, zeigen den plötzlichen Beginn einer starken Aggregation, also c_k an. Die Messungen wurden nach der Methode von Kohlrausch unter Verwendung eines Röhrensummers ausgeführt. Da es auf Absolutwerte der Äquivalentleitfähigkeit bei diesen Untersuchungen nicht ankam, genügte als Lösungsmittel aus Jenaer Glas doppelt destilliertes Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von etwa $5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 50°. Die verwendeten Na-Alkylsulfate wurden vorher durch Extraktion mit Petroläther von Spuren freien Fettalkohols befreit.

Abb. 1 zeigt als Beispiel die $\Lambda_v - \sqrt{m}$-Kurven für Na-Dodecylsulfat, Na-Tetradecylsulfat und verschiedene Mischungen aus beiden. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 50° ausgeführt.

III. Ergebnisse der Messungen

Die für Mischungen von je zwei Na-Alkylsulfaten aus den Λ_v-Kurven erhaltenen

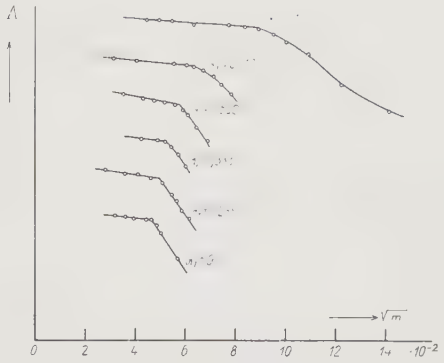

Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeitskurven von Na-Dodecylsulfat, Na-Tetradecylsulfat und deren Mischungen. α_1 = molarer Anteil des Dodecylsulfats. m = gesamte molare Konzentration. Ordinatenmaßstab willkürlich und zugunsten der Übersichtlichkeit von Kurve zu Kurve verschoben

Werte für c_k sind in Abb. 2 graphisch dargestellt, und zwar ist log c_k als Funktion der mittleren Kettenlänge $\bar{n}_C$ der Alkylgruppe aufgetragen. $\bar{n}_C$ ist definiert durch

$$\bar{n}_C = \alpha_1 \cdot n_{C,1} + \alpha_2 \cdot n_{C,2} + \ldots \qquad [2]$$

Hierin bedeuten α_1, α_2 .... die Anteile der Komponenten 1, 2 .... an der gesamten molaren Konzentration.

Die c_k-Werte für die reinen Komponenten betragen:

Na-Dodecylsulfat	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Na-Tetradecylsulfat	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Na-Hexadecylsulfat	$0{,}54 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Na-Oktadecylsulfat	$0{,}17 \cdot 10^{-3}$ mol/l

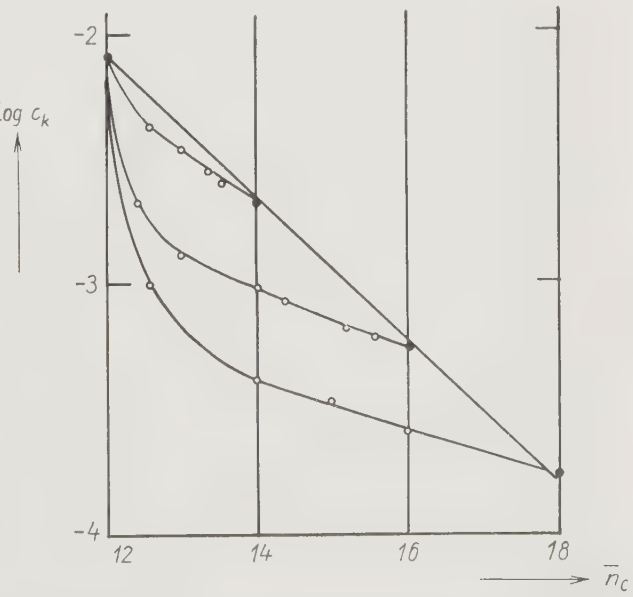

Abb. 2. log c_k als Funktion der mittleren Kettenlänge $\bar{n}_C$ von Mischungen aus je zwei Na-Alkylsulfaten. Leitfähigkeitsmethode

Sie liegen, der Gl. [1] entsprechend, auch bei den vorliegenden Messungen auf einer Geraden. Für die Mischungen liegen die c_k-Werte jedoch unterhalb dieser Geraden, und zwar um so mehr, je größer der Unterschied in den Kettenlängen der reinen Endglieder der Mischungsreihe ist. Für eine äquimolare Mischung von Dodecyl- und Hexadecylsulfat, deren mittlere Kettenlänge $\bar{n}_C = 14$ ist, beträgt c_k ungefähr die Hälfte des Wertes für reines Tetradecylsulfat; eine Mischung von Dodecyl- und Oktadecylsulfat mit $\bar{n}_C = 14$ hat einen c_k-Wert von etwa einem Fünftel des Wertes für Tetradecylsulfat.

Die nach der Farbstoffmethode gemessenen c_k sind niedriger als die aus den Λ_v-Kurven erhaltenen. In großen Zügen wird jedoch der Verlauf von c_k in einer Mischungsreihe auch durch die Farbstoffmethode richtig wiedergegeben.

Auch eine Mischungsreihe aus zwei Mischungen A und B wurde untersucht, wobei A = Na-Dodecylsulfat + Tetradecylsulfat 2:1, B = Na-Hexadecylsulfat + Oktadecylsulfat 2:1 war. Der Verlauf der mit der Farbstoffmethode gemessenen c_k-Werte (Abb. 3) ist ganz ähnlich wie bei einer Mischungsreihe aus zwei reinen Komponenten.

Eine Mischungsreihe zwischen Dodecylpyridiniumchlorid und Hexadecylpyridiniumbromid (Abb. 4) ergab nach der Farbstoffmethode eine nach unten konvexe Kurve für log c_k. Eine äquimolare Mischung aus Hexadecyltrimethylammoniumbromid und Hexadecylpyridiniumbromid, deren c_k sich nur wenig voneinander unterscheiden, ergab einen zwischen beiden liegenden c_k-Wert.

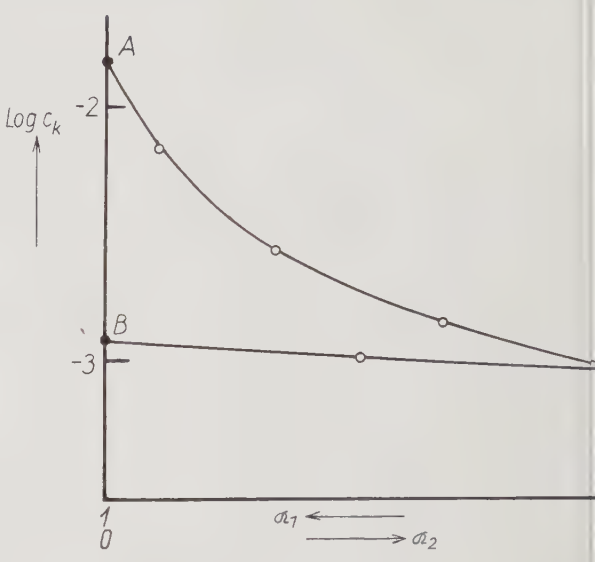

Abb. 4. log c_k in Mischungsreihen kationaktiver Stoffe. A = Dodecylpyridiniumchlorid, B = Hexadecyltrimethylammoniumbromid, C = Hexadecylpyridiniumbromid. α_1 = molarer Anteil von A bzw. B, α_2 = molarer Anteil von C

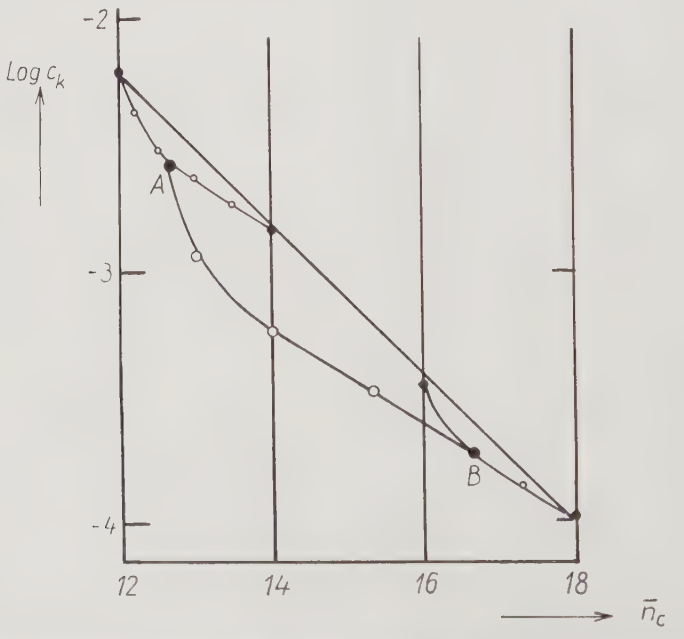

Abb. 3. log c_k in einer Mischungsreihe aus zwei Mischungen A und B. A = Na-Dodecylsulfat – Tetradecylsulfat 2:1. B = Na-Hexadecylsulfat – Oktadecylsulfat 2:1. Farbstoffmethode

IV. Diskussion der Ergebnisse

In einer vorangegangenen Veröffentlichung (8) war gezeigt worden, daß bei Na- und auch bei Ca-Dodecylsulfat die experimentellen Ergebnisse für die Abhängigkeit der kritischen Konzentration c_k von der Art und der Konzentration gleichzeitig anwesender gewöhnlicher Elektrolyte mit dem Massenwirkungsgesetz (MWG) in Übereinstimmung stehen, und daß man im Hinblick auf das Gleichgewicht zwischen Einzelionen und Mizellen so rechnen kann, als ob die Mizellen eine gesonderte Phase darstellten.

Die vorliegenden Ergebnisse an Mischungen lassen aber einen Vergleich mit dem MWG nicht ohne weiteres zu. Das liegt daran, daß das MWG in seiner üblichen Form voraussetzt, daß der Ablauf eines betrachteten Vorganges durch eine einzige Variable, z. B. die Reaktionslaufzahl, angegeben werden kann. Bei der Bildung gemischter Mizellen kommt aber noch das Mengenverhältnis der Komponenten in den Mizellen als weitere Variable hinzu. Jedoch läßt sich auch in diesem Fall eine Gleichung für die Abhängigkeit der kritischen Konzentration vom Mischungsverhältnis ableiten. Die thermodynamische Grundlage ist dieselbe wie die des MWG. Hierbei muß allerdings vorausgesetzt werden, daß das Verhältnis der Zahl n der an eine Mizelle gebundenen Kationen zu der Zahl m der langkettigen Anionen in einer Mizelle als konstant angenommen werden kann. Inwieweit diese Voraussetzung zulässig ist, wird weiter unten erörtert werden. Da der Dissoziationsgrad der Mizellen $1\text{-}n/m$ ist, so ist diese Voraussetzung gleichbedeutend mit einem konstanten Dissoziationsgrad.

Die folgende Berechnung beschränkt sich auf Mischlösungen aus zwei Paraffinkettensalzen KA_1 und KA_2 (A_1 und A_2 = langkettige Ionen, K = einwertige Gegenionen). Die verwendeten Formelzeichen sind:

$\mu^\circ_K, \mu^\circ_{A1}, \mu^\circ_{A2}$ = Chemische Grundpotentiale der nichtaggregierten Ionen

$\mu^{\circ\prime}_K, \mu^{\circ\prime}_{A1}, \mu^{\circ\prime}_{A2}$ = Chemische Grundpotentiale der Ionen in den ungemischten Mizellen aus reiner KA_1- bzw. KA_2-Lösung

$\mu'_K, \mu'_{A1}, \mu'_{A2}$ = Chemische Potentiale der Ionen in den gemischten Mizellen

a_K, a_{A1}, a_{A2} = Aktivitäten der nicht aggregierten Ionen

c_{k1}, c_{k2} = Kritische Konzentrationen der reinen Komponenten KA_1 und KA_2

f_K, f_A = Aktivitätskoeffizienten (AK) der nichtaggregierten Ionen bei der kritischen Konzentration c_k

$f_{K1}, f_{K2}, f_{A1}, f_{A2}$ = AK der Einzelionen in einer Lösung der reinen Komponente KA_1 bzw. KA_2 bei der kritischen Konzentration c_{k1} und c_{k2}

α_1, α_2 = Anteile der Komponenten 1 und 2 an der gesamten molaren Konzentration der Lösung

γ_1, γ_2 = Anteile der Komponenten 1 und 2 an der gemischten Mizelle.

Für den Gleichgewichtszustand gilt allgemein

$$(dG)_{p,T} = \sum_1^i \nu_i \mu_i \, d\lambda = 0 \qquad [3]$$

(G = freie Enthalpie; λ = Reaktionslaufzahl)

Das Gleichgewicht zwischen den Mizellen und dem in Einzelionen dissoziierten Anteil des Gelösten ist zu formulieren

$$nK + (\gamma_1 \cdot m)\, A_1 + (\gamma_2 \cdot m)\, A_2 \rightleftharpoons K_n\, A_{1\,(\gamma_1 \cdot m)}\, A_{2\,(\gamma_2 \cdot m)}$$

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung [3] gilt nicht nur für den Gesamtvorgang, sondern auch für die Aufteilung der Komponenten 1 und 2 zwischen Mizellen und nichtaggregierten Ionen. Faßt man die Mizelle als Mischung aus $K_{(\gamma_1 \cdot n)}\, A_{1\,(\gamma_1 \cdot m)}$ und $K_{(\gamma_2 \cdot n)}\, A_{2\,(\gamma_2 \cdot m)}$ auf, so muß Gl. [3] demnach auch auf die beiden Teilvorgänge der Bildung der Anteile der gemischten Mizellen aus den zugehörigen Einzelionen

$$(\gamma_1 \cdot n)\, K + (\gamma_1 \cdot m)\, A_1 \rightleftharpoons K_{(\gamma_1 \cdot n)}\, A_{1\,(\gamma_1 \cdot m)}$$

und ebenso für die zweite Komponente anwendbar sein, da die Größen γ_1 bzw. γ_2 durch keine weitere Bedingung festgelegt sind. Für die Teilvorgänge lautet die Gleichgewichtsbedingung, wenn man für die chemischen Potentiale der in Lösung befindlichen Einzelionen

$$\mu_i = \mu^\circ_i = RT \cdot \ln a_i$$

setzt, auf Grund von Gl. [3]:

$$n(\mu^\circ_K - \mu'_K) + m(\mu^\circ_{A1} - \mu'_{A1}) + RT(n \cdot ln\, a_K + m \cdot ln\, a_{A1}) = 0^*)$$

Es wird nun vorläufig vorausgesetzt, daß eine gemischte Mizelle sich thermodynamisch wie eine ideale Mischung verhält, daß also gilt:

$$\mu'_{A1} = \mu^{\circ\prime}_{A1} + RT \cdot ln\, \gamma_1 \qquad [4a]$$

$$\mu'_K = \mu^{\circ\prime}_K \qquad [4b]$$

Dann ist

$$n(\mu^\circ_K - \mu^{\circ\prime}_K) + m(\mu^\circ_{A1} - \mu^{\circ\prime}_{A1}) + RT(n \cdot ln\, a_K + m \cdot ln\, a_{A1} - m \cdot ln\, \gamma_1) = 0$$

Bei der kritischen Konzentration c_k gilt

$$a_K = c_k \cdot f_K$$

$$a_{A1} = \alpha_1 \cdot c_k \cdot f_A$$

Dies eingesetzt ergibt:

$$n(\mu^\circ_K - \mu^{\circ\prime}_K) + m(\mu^\circ_{A1} - \mu^{\circ\prime}_{A1}) + RT[(n+m)\, ln\, c_k + n \cdot ln\, f_K + m \cdot ln\, f_A + m(ln\, \alpha_1 - ln\, \gamma_1)] = 0 \qquad [5]$$

Für $\alpha_1 = 1$, also für die reine Komponente 1, ist auch $\gamma_1 = 1$ und $c_k = c_{k1}$:

$$n(\mu^\circ_K - \mu^{\circ\prime}_K) + m(\mu^\circ_{A1} - \mu^{\circ\prime}_{A1}) + RT[(n+m)\, ln\, c_{k1} + n \cdot ln\, f_{K1} + m \cdot ln\, f_{A1} = 0 \qquad [6]$$

Zieht man [6] von [5] ab und entlogarithmiert, so erhält man

$$c_k^{\frac{n+m}{m}} \cdot f_K^{\frac{n}{m}} \cdot f_A = c_{k1}^{\frac{n+m}{m}} \cdot f_{K1}^{\frac{n}{m}} \cdot f_{A1} \cdot \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \qquad [7]$$

Eine entsprechende Gleichung [7a] gilt für die Komponente 2. Durch Kombination beider Gleichungen resultiert schließlich

$$c_k^{\frac{n+m}{m}} \cdot f_K^{\frac{n}{m}} \cdot f_A = \frac{1}{\alpha_1/C_1 + (1-\alpha_1)/C_2} \qquad [8]$$

Hierin ist $C_1 \equiv c_{k1}^{\frac{n+m}{m}} \cdot f_{K_1}^{\frac{n}{m}} \cdot f_{A_1}$; C_2 ist analog definiert.

Die Gleichungen [7] und [7a] lassen sich auch nach γ_1 bzw. γ_2 auflösen; man erhält

$$\gamma_1 = \frac{1}{1 + C_1/C_2\,(1/\alpha_1 - 1)} \qquad [9]$$

Die Gleichung [8] gibt die gesuchte Abhängigkeit der kritischen Konzentration c_k vom Mischungsverhältnis an. Sie soll jetzt numerisch ausgewertet werden. Dazu werden für c_{k1} und c_{k2} die an den reinen Na-Alkylsulfaten gemessenen Werte eingesetzt. Für die individuellen Aktivitätskoeffizienten der Ionen werden wie früher [8] die von Kielland (4) berechneten Werte herangezogen und auf die Versuchstemperatur 50° umgerechnet.

Außerdem sind zur Auswertung von Gl. [8] noch Zahlenwerte für n/m erforderlich. Diese können durch Messung der Abhängigkeit der c_k-Werte von der Konzentration N zugesetzter Salze erhalten werden. Bei Na-Dodecylsulfat war früher [8] auf diesem Wege nach der Farbstoffmethode unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten für n/m ein Wert von 0,6 gefunden worden. Spätere gleichartige Messungen an Na-Hexadecylsulfat mit Zusatz von NaCl in verschiedenen Konzentrationen sind in Abb. 5 dargestellt, und zwar ist wie früher log c_k gegen log $(c_k + N)$ aufgetragen. Außer den durch Kreise markierten Meßpunkten sind noch die für verschiedene n/m berechneten Kurven miteingezeichnet. Der Punkt für die höchste gemessene Salzkonzentration entspricht ungefähr $n/m = 0{,}25$, also erheblich weniger als bei Na-Dodecylsulfat. Mit abnehmender Salzkonzentration N nähern sich die Meßpunkte den Kurven für kleinere n/m. Daß diese Annäherung real ist, konnte durch Messungen nach der genaueren Leitfähigkeitsmethode bestätigt werden. Diese Messungen sollen weiter unten besprochen werden. Aus ihnen geht hervor, daß n/m bei genügend kleinem N praktisch gleich Null wird.

Hiernach ist zu erwarten, daß für alle Mischungen von Na-Alkylsulfaten, deren kritische Konzentrationen c_k in dieser Arbeit bestimmt wurden, n/m zwischen 0 und 0,6 liegt. Aus diesem Grunde kann man Gl. [8] hier nur in der Weise anwenden, daß man sie für die beiden Grenzfälle $n/m = 0$

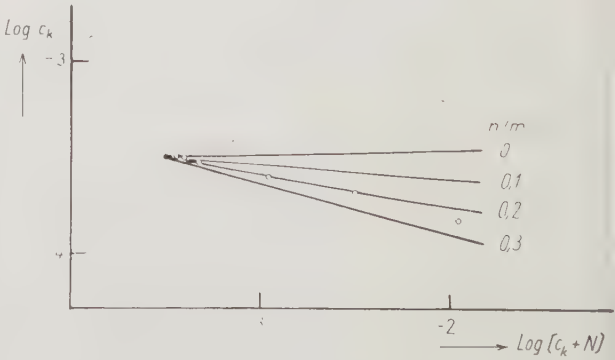

Abb. 5. log c_k als Funktion von log $(c_k + N)$ für Na-Hexadecylsulfat bei Anwesenheit von NaCl in der Konzentration N mol/l. Kreise = Meßpunkte. Farbstoffmethode. Kurven berechnet für verschiedene Dissoziationsgrade der Mizellen, ausgedrückt durch n/m

*) Betrachtet man die Mizellen nicht als besondere Phase, so kommt noch der Summand $-RT \cdot ln\, a_M$ hinzu, worin a_M die Aktivität der Mizellen ist. Aus Gründen, die früher (7) erörtert worden sind, braucht jedoch dieses Glied bei der kritischen Konzentration c_k nicht berücksichtigt zu werden.

und $n/m = 0{,}6$ auswertet und somit für jede Mischungsreihe eine obere und eine untere Grenzkurve für c_k berechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 6. Die durch Kreise markierten Punkte geben die gemessenen c_k-Werte der Mischungen an. Es sind hier nur die aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Werte berücksichtigt. Das Diagramm zeigt, daß die c_k-Werte in jeder Mischungsreihe bei Überschuß der längerkettigen Komponente auf der Kurve für $n/m = 0$ liegen. Bei zunehmendem Anteil der kürzerkettigen Komponente, also Na-Dodecylsulfat, nähern sich die c_k-Werte der Kurve für $n/m = 0{,}6$. In der Reihe Na-Dodecyl-Tetradecylsulfat ist dies noch nicht so deutlich, da die beiden Kurven dicht beieinander liegen.

Auch Messungen nach der Farbstoffmethode in den Reihen Na-Dodecyl-Tetradecylsulfat und Na-Dodecyl-Hexadecylsulfat (Abb. 7) hatten dasselbe Ergebnis: Mit zunehmendem Anteil der längerkettigen Komponente gehen die c_k-Werte der Mischungen von der Kurve für $n/m = 0{,}6$ zu der für $n/m = 0$ über.

Berechnet man nach Gl. [9] γ_1, d. h. den molaren Anteil der kürzerkettigen Komponente an der gemischten Mizelle bei c_k, als Funktion von α_1, so erhält man für $n/m = 0$ die in Abb. 8a und für $n/m = 0{,}6$ die in Abb. 8b wiedergegebenen Kurven. Nimmt man an, daß eine Mizelle etwa 50 bis 100 langkettige Ionen enthält, so erkennt man, daß für jede Mischungsreihe

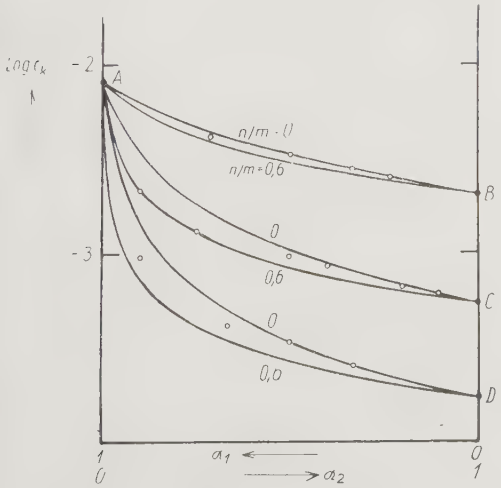

Abb. 6. log c_k in Mischungsreihen aus je zwei Na-Alkylsulfaten. A = Dodecyl-, B = Tetradecyl-, C = Hexadecyl-, D = Oktadecylsulfat. Kreise = Meßpunkte. α_1 = molarer Anteil der kürzerkettigen Komponente. Kurven nach Gl. [8] berechnet für $n/m = 0$ und $n/m = 0{,}6$

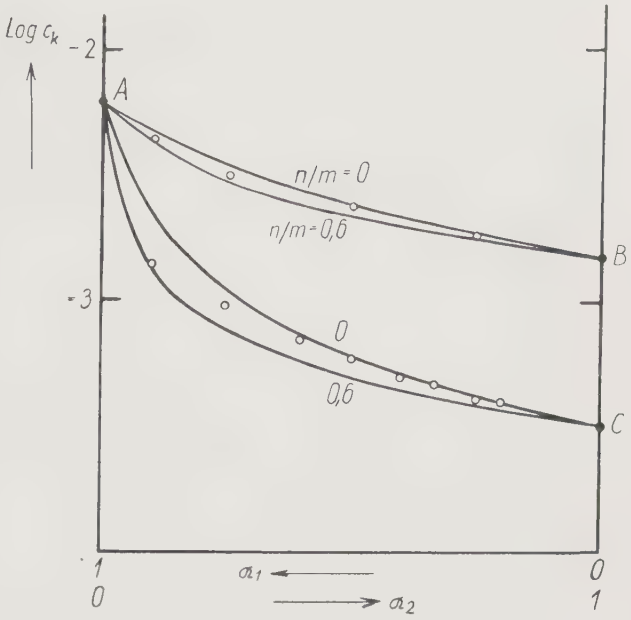

Abb. 7. S. Erläuterung zu Abb. 6. Farbstoffmethode

in einem bestimmten Bereich weniger als ein kürzerkettiges Ion auf eine Mizelle kommt. Dieser Bereich erstreckt sich, von $\alpha_1 = 0$ ausgehend, bis zu um so größeren Werten von α_1, je mehr sich die Kettenlängen der reinen Komponenten voneinander unterscheiden. In diesen Bereichen muß ein Teil der Mizellen ausschließlich aus der längerkettigen Komponente bestehen. Überwiegt die Zahl dieser Mizellen stark die Zahl derer, die wenigstens ein kürzerkettiges Ion haben, so kann die kürzerkettige Komponente in der Gesamtmischung nur wie ein gewöhnlicher Elektrolyt wirken. Dies bestätigt sich bei c_k-Messungen nach der Leitfähigkeitsmethode an Na-Hexadecylsulfat, dem geringere Anteile an Na-Dodecylsulfat bzw. NaCl zugesetzt sind, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1

	Zusatz von Dodecylsulfat	Zusatz von NaCl	Zusatz von Dodecylsulfat	Zusatz von NaCl
α_1	$c_k \cdot 10^3$	$c'_k \cdot 10^3$	$c_{k16} \cdot 10^3$	$c_{k16} \cdot 10^3$
0	0,54	0,54	0,54	0,54
0,1	0,60	0,60	0,54	0,54
0,2	0,65	0,67	0,52	0,535

In dieser Tabelle bedeutet c_k, wie üblich, die Gesamtkonzentration an Hexadecyl- und Dodecylsulfat bei beginnender Mizellenbildung. c'_k gibt die Gesamtkonzentration an Hexadecylsulfat und NaCl an.

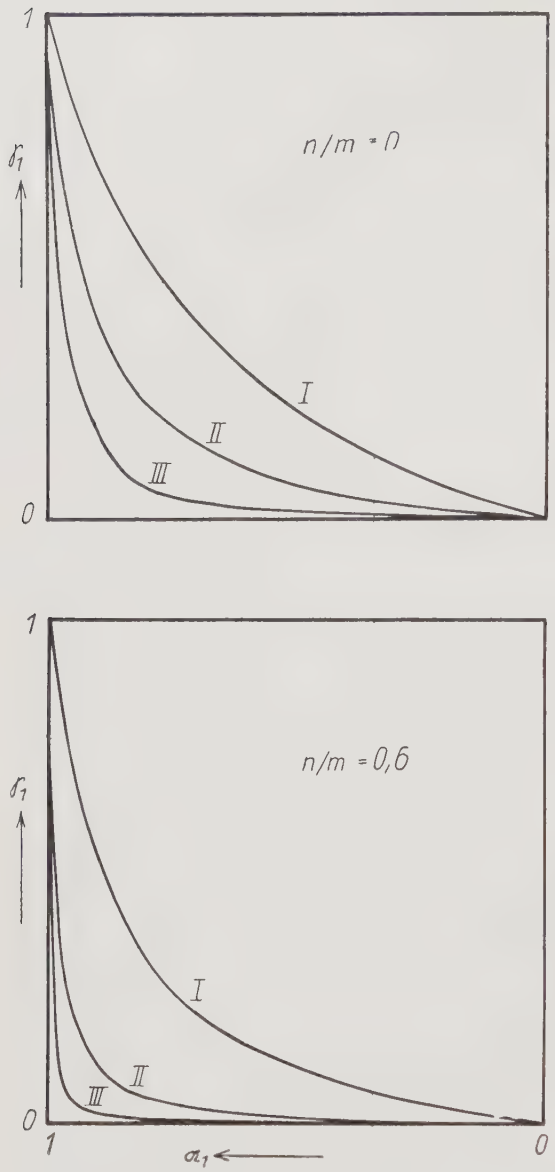

Abb. 8. Molarer Anteil γ_1 der kürzerkettigen Komponente an der gemischten Mizelle bei c_k als Funktion von α_1 für die Mischungsreihen von Na-Dodecylsulfat mit I Na-Tetradecyl-, II Hexadecyl- und III Oktadecylsulfat. Nach Gl. [9] berechnet für a) $n/m = 0$ und b) $n/m = 0{,}6$

c_{k16} ist die Konzentration an Hexadecylsulfat allein; es gilt also $c_{k16} = c_k\,(1-\alpha_1)$ bzw. $c_{k16} = c'_k\,(1-\alpha_1)$. α_1 gibt den molaren Anteil des Dodecylsulfats bzw. des NaCl an. Bei $\alpha_1 = 0{,}1$ ist c_{k16} für Zusatz von Dodecylsulfat und von NaCl gleich. Dodecylsulfat wirkt also wie ein gewöhnlicher Elektrolyt. Außerdem hat c_{k16} für $\alpha_1 = 0{,}1$ denselben Wert wie für $\alpha_1 = 0$. Daraus geht hervor, daß hier $n/m = 0$ ist, wie oben bereits erwähnt wurde. Bei $\alpha_1 = 0{,}2$ weicht jedoch c_{k16} für Zusatz von Dodecylsulfat etwas nach unten ab, während es für NaCl-Zusatz noch fast unverändert bleibt; das Dodecylsulfat wirkt hier also schon nicht nur als gewöhnlicher Elektrolyt, sondern nimmt auch an der Mizellenbildung teil.

Diese Befunde stehen im Einklang mit den Kurven von Corrin und Harkins (1), die durch Messungen nach der Farbstoffmethode mit Pinacyanolchlorid fanden, daß Zusätze von K-Caprinat bis zu rund $\alpha_1 = 0{,}6$ auf die kritische Konzentration c_k von K-Laurat den gleichen Einfluß ausüben wie Zusätze von KCl in denselben molaren Konzentrationen.

Es seien jetzt die von Klevens (6) an Mischungen der K-Salze von Caprin-, Laurin- und Myristinsäure durch Messung der Lichtbrechung erhaltenen c_k-Werte besprochen. Auf Grund des Einflusses von Salzzusätzen auf c_k kann nach Messungen von Corrin und Harkins (3) sowie von Klevens (6) an K-Laurat für n/m ein Wert von etwa 0,7 angenommen werden; die von Vold (12) aus osmotischen Daten erhaltenen Werte liegen nur wenig höher. In Abb. 9 sind für die Mischungsreihen K-Laurat—Myristat sowie K-Caprinat—Myristat die mit $n/m = 0{,}7$ berechneten Kurven sowie die Meßpunkte von Klevens eingetragen. Bei der zuerst genannten Mischungsreihe besteht innerhalb der Fehlergrenzen im gesamten Mischungsbereich Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und theoretischer Kurve. Für die andere Mischungsreihe gilt dasselbe, wenn man von dem Meßpunkt bei $\alpha_2 = 0{,}110$ absieht. In Abb. 9 ist außerdem noch eine Kurve gestrichelt miteingezeichnet, die durch Umzeichnung einer von Klevens (5) nach der Farbstoffmethode erhaltenen Kurve für dieselbe Mischungsreihe erhalten wurde. Wie man sieht, herrscht hier auch im Bereich um $\alpha_2 = 0{,}110$ praktisch Übereinstimmung mit der berechneten Kurve.

Die Frage, ob die in Gl. [4] zum Ausdruck gebrachte Voraussetzung, daß die gemischten Mizellen sich thermodynamisch wie ideale Mischungen verhalten, zutrifft, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Da im Falle der Na-Alkylsulfate für n/m nur eine obere und eine untere Grenze angenommen werden konnte, so konnte auch nur festgestellt werden, ob die beobachteten c_k-Werte innerhalb dieser Grenzen mit der Theorie übereinstimmen. Da dies der Fall ist, und da außerdem beide Grenzen erreicht werden, so ist es wahr-

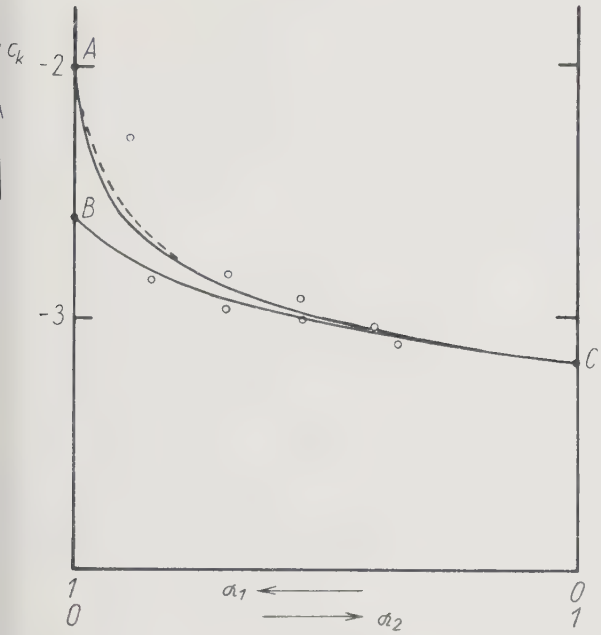

Abb. 9. log c_k in Mischungsreihen aus je zwei K-Salzen von gesättigten n-Fettsäuren nach Messungen von Klevens. A = K-Caprinat, B = K-Laurat, C = K-Myristat

scheinlich, daß die erwähnte Voraussetzung richtig ist. Dies steht auch mit der allgemeinen Regel in Einklang, daß Mischungen, bei denen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Partner denen, die in den reinen Komponenten herrschen, sehr ähnlich sind, sich annähernd ideal verhalten. Dies gilt insbesondere von Mischungen homologer organischer Verbindungen, z. B. gesättigter Kohlenwasserstoffe.

Zusammenfassung

1. Es wurde die kritische Mizellbildungskonzentration c_k von Mischlösungen je zweier homologer Na-Alkylsulfate in verschiedenen Mengenverhältnissen mit Hilfe von Leitfähigkeitskurven und nach der Farbstoffmethode bestimmt. Außerdem wurde eine Mischungsreihe aus zwei Mischungen homologer Na-Alkylsulfate untersucht. Auch an Mischungen aus Alkylpyridinium- bzw. Alkyltrimethylammoniumhalogeniden wurden einzelne Messungen ausgeführt.

2. Wird log c_k gegen die mittlere Kettenlänge $\bar{n}_c$ aufgetragen, so erhält man für die reinen Komponenten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stauff eine abfallende Gerade. Die für Mischungen erhaltenen Punkte liegen jedoch unter dieser Geraden; die c_k-Erniedrigung ist um so stärker, je mehr sich die Komponenten in ihrer Kettenlänge unterscheiden.

3. Für die c_k-Werte von Mischungen wird auf thermodynamischer Grundlage eine Gleichung abgeleitet. Innerhalb der Grenzen, die durch den variablen Dissoziationsgrad der Mizellen gegeben sind, stimmen die beobachteten c_k-Werte mit der Theorie überein.

4. Aus der Theorie ergibt sich ferner, daß in Mischungen bei der kritischen Konzentration c_k die längerkettige Komponente in den Mizellen stark angereichert ist. Dies ist die eigentliche Ursache für die unter (2) erwähnte c_k-Erniedrigung.

5. Die von Klevens gemessenen c_k-Werte von Mischlösungen aus K-Salzen von Fettsäuren stehen ebenfalls mit der abgeleiteten Gleichung in Einklang.

Summary

1) The critical micelle concentrations c_k of mixed solutions each of them containing two homologeous alkyl sodium sulfates at different ratio of components have been determined by conductivity measurements and by the dyestuff method. Furthermore, a series of mixtures of two solutions each of them containing two different homologeous alkyl sodium sulfates have been studied. Furthermore, several mixed solutions of alkyl pyridinium- and alkyl trimethyl ammonium halides were investigated.

2) With the pure components, log c_k decreases linearly with the average chain length, in conformity with results obtained by Stauff. The observed values for mixtures, however, are lower than given by this straight line. The decrease of c_k is larger, if the components are more different in their chain lengths.

3) For the critical concentrations of mixtures, an equation is derived on a thermodynamical basis. Within the limits given by the variable degree of dissociation of the micelles, there is an agreement between observed c_k — values and the theory.

4) In mixtures, at the critical concentration c_k, the micelles are strongly enriched with the longer chain component. This is a further consequence of the theory and the real reason for the c_k lowering mentioned above.

5) The c_k — values of mixed solutions of potassium salts of fatty acids, as measured by Klevens, are also in accordance with the derived equation.

Meiner Mitarbeiterin Fräulein Hildegard Schanze möchte ich an dieser Stelle für ihre zuverlässige und verständnisvolle Mithilfe herzlich danken.

Literatur

1) Corrin, M. L. und W. D. Harkins, J. Coll. Sci. **1**, 469 (1946).
2) Corrin, M. L. und W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 679 (1947).
3) Corrin, M. L. und W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 683 (1947).
4) Kielland, J., J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1675 (1937).
5) Klevens, H. B., J. Chem. Physics **14**, 742 (1946).
6) Klevens, H. B., J. Phys. Coll. Chem. **52**, 130 (1948).
7) Lange, H., Kolloid-Z. **117**, 48 (1950),
8) Lange, H., Kolloid-Z. **121**, 66 (1951).
9) Lottermoser, A. und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).
10) McBain, J. W., P. Laurent und L. M. John, J. Amer. Oil Chem. Soc. **25**, 77 (1948).
11) Stauff, J., Z. physik. Chem. A **183**, 55 (1939).
12) Vold, M. J., J. Coll. Sci. **5**, 506 (1950).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Über nichtmetallische Lokalelemente

Von Rudolf Auerbach (Berlin NW 87)

(Eingegangen am 10. April 1953)

Heterogene Legierungen zeigen eine mosaikartige Struktur, denn ihre Bestandteile liegen nebeneinander an verschiedenen Stellen der Oberfläche. Da die Komponenten verschiedene elektrochemische Potentiale besitzen, so entstehen Lokalelemente, sobald eine elektrolytisch leitende Flüssigkeit den Stromkreis zwischen ihnen schließt. An einem solchen dreiphasigen System — zwei Legierungsbestandteile und der Elektrolyt — verläuft die gemeinsame Berührung längs Grenzlinien, in welchen die maximale elektrische Feldstärke des Elementes herrscht (1).

Aber nicht nur zwischen Metallen und elektrolytischen Lösungen existieren Potentialdifferenzen, sondern im allgemeinen treten auch an jeder nichtmetallischen Grenze Ladungen auf, deren Ursache sehr verschiedener Art sein kann. Während die elektrochemischen Potentiale auf dem Energieunterschied der Ionen im metallischen Gitter und im angrenzenden Lösungsmittel beruhen, resultieren die Ladungen an nichtmetallischen Grenzen aus bevorzugter Adsorption einer Ionenart, aus gerichteter Adsorption von Dipolen, aus Abspaltung ionogener Gruppen des Wandmaterials, aus Differenz der Dielektrizitätskonstanten (Coehnsche Regel), aus Donnan-Gleichgewichten oder aus noch anderen Gegebenheiten.

Mit einigem Vorbehalt kann man zu ihrer Kennzeichnung das ζ-Potential heranziehen und dessen Abstandsfunktion in Richtung x zur Flüssigkeit hin. ζ wird als elektrokinetisches Potential bezeichnet, da sein Vorzeichen und seine Größe für die elektrokinetischen Vorgänge verantwortlich sind. Bei Vorhandensein einer „starren Doppelschicht" erfolgt der Potentialabfall in Richtung x linear, bei „diffuser Doppelschicht" dagegen exponentiell (2). Entsprechend der üblichen Versuchsmethodik bei Elektrophorese, Elektroosmose usw. erhält man aber als Wert für ζ nur dasjenige Potential, welches an der Grenze der beweglichen Flüssigkeitsschicht vorhanden ist, welche Grenze nicht notwendigerweise mit der Wandung der beispielsweise festen Phase identisch ist. Mit anderen Worten, immobile Solvathüllen oder oberflächlich gebundene Ionen, welche nicht im Geschwindigkeitsgefälle des Dispersionsmittels liegen, fungieren hierbei als Bestandteile der festen Phase. Ist die genannte Grenze außerdem flexibel, d. h. mit dem Geschwindigkeitsgefälle oder der elektrischen Feldstärke veränderlich, so muß eine nichtlineare Spannungs-Bewegungs-Charakteristik resultieren. Das ζ-Potential sagt demnach weder über Größe und Vorzeichen der eigentlichen Wandladung aus, noch kann man aus elektrokinetischen Ergebnissen allein Rückschlüsse auf die Kapazität bzw. Ladungsdichte der Doppelschicht machen. Auch bei der Interpretation des isoelektrischen Punktes sind diese Verhältnisse zu berücksichtigen.

Nichtmetallische Lokalelemente sind ebenfalls dreiphasige Systeme, d. h. sie sind an das Vorhandensein einer heterogenen Struktur in Berührung mit einer „intermizellaren" Flüssigkeit gebunden — und viele makromolekulare Substanzen, insbesondere solche organismischen Ursprungs, sind heterogen strukturiert. Nichtmetallische Lokalelemente unterscheiden sich von den metallischen nur durch ihren größeren inneren Widerstand. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad steigt aber die gesamte Kapazität eines solchen Systems exponentiell an, und gleichzeitig fällt der absolute Widerstand des einzelnen Elementes. Es lassen sich noch nicht die vielen Möglichkeiten übersehen, bei denen derartige Elemente zur Wirkung gelangen, sei es nun durch unmittelbare Lieferung von Energie und Stoff für chemische Reaktionen, oder sei es, daß sie nur mittelbar auslösend wirken.

Die Wirkungen metallischer Lokalelemente sind allgemein bekannt: teils unerwünschte wie im Falle der Korrosion, teils produktive wie bei manchen Katalysen oder beispielsweise im Amalgamzersetzer der Chloralkalizelle. Alle diese Vorgänge lassen sich außerdem durch physikalisch-chemische Eingriffe beeinflussen, z. B. durch Temperaturerhöhung steigern oder durch manche Zusätze auch hemmen. So blockieren „Sparbeizen" den lokalen Angriff von Säuren auf Metalle. Bemerkenswert an diesen ist deren konstitutive Ähnlichkeit mit den „Sammlern" der Flotation (3), bei welcher ebenfalls ein typisch dreiphasiges System (Erz/Wasser/Luft) vorliegt, dessen Grenzlinien durch „Adlineation" von „triphilen" Molekülen besetzt werden (Wo. Ostwald, Anm. 4). Auch das asymmetrische C-Atom kann sich triphil auswirken, wenn einer der vier Substituenten indifferent bleibt. Umgekehrt dürfte eine zukünftige asymmetrische Synthese möglicherweise über eine Adlineation hinweg zustande kommen. Gegenüber der Adsorption an Grenzflächen sind für Adlineationseffekte relativ sehr viel geringere Mengen an aktiver Substanz kennzeichnend, da ja nur eindimensionale Gebilde zu besetzen sind. In diesem Zusammenhang interessiert die triphile Struktur vieler Wirkstoffe und Pharmazeutika, was darauf hindeutet, daß ihre besondere Wirkung an Systeme mit Grenzlinien und damit an nichtmetallische Lokalelemente gebunden ist. So mögen beispielsweise auch carcinogene Wirkungen auf unerwünschten Lokalelementen beruhen (und in der Tat erweist sich bereits das sonst so indifferente Paraffin als eine sehr aktive nichtmetallische Elektrode, worauf demnächst a.a. O. eingegangen wird), während umgekehrt entsprechende Chemotherapeutika, z. B. Urethan, Stickstoff-Lost oder die Triazinderivate, deutlich triphile Struktur besitzen.

Literatur

1) Auerbach, R., Werkstoffe und Korrosion **2**, 365 (1951).

2) Vgl. J. J. Bikerman, Surface chemistry for industrial research (New York 1948), S. 402.

3) Lüttringhaus A. und H. Goetze, Angew. Chem. **64**, 661 (1952); ferner R. Auerbach, l. c. Anm. 1.

4) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **60**, 324 (1932).

Tagungsberichte

Bericht über die Arbeitssitzung des Arbeitsausschusses Rheologie im Fachausschuß Verfahrenstechnik — Verein Deutscher Ingenieure am 9. und 10. März 1953 in Bad Meinberg

Von F. Horst Müller (Marburg/L.)

(Eingegangen am 12. Mai 1953)

Die in kleinerem Kreis von etwa 50 Teilnehmern durchgeführte Arbeitssitzung ergab vielfältige Einblicke in das bearbeitete Gebiet. An die Referate schlossen sich jeweils ausgiebige Diskussionen an.

Soweit der Inhalt der Vorträge nicht im vorliegenden Heft oder — wie in dem einen Fall — in einem der nächsten Hefte ausführlich abgedruckt wird, sei er kurz referiert:

Rost, U.-Göttingen: **Grenzen und Möglichkeiten der experimentellen Ermittlung von Fließgesetzen mit Hilfe der heutigen viskosimetrischen Methoden.**

In einer einleitenden Kritik wird festgestellt, daß die bisher zur Messung von newtonschen Zähigkeiten benutzten Methoden nicht ohne weiteres auf die Ermittlung von beliebigen Fließgesetzen angewendet werden können.

Die Stoffeigenschaften werden gegeben durch das Fließgesetz und das Verhalten des Stoffes an den Wänden. Die direkte Bestimmung dieser Größen durch Ausmessen der Strömung selbst ist nicht möglich, da eingebrachte Sonden die Strömung in unkontrollierbarer Weise stören würden. Es bleibt damit nur die Möglichkeit, die Bestimmung aus den integralen Größen der Strömung vorzunehmen.

Es werden sodann die für beliebige imkompressible Flüssigkeiten geltenden Gleichgewichtsbedingungen und die Kontinuitätsgleichung aufgestellt. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor und dem Tensor der Deformationsgeschwindigkeit besteht nur für gewisse Strömungsformen. Die äußeren Kräfte müssen senkrecht auf den freien Oberflächen stehen und die Spannungskomponenten längs der Wände konstant sein.

Die folgenden Rechnungen werden für den Spezialfall der Rohrströmung entwickelt. Um ihre Voraussetzungen zu erfüllen, muß dafür gesorgt werden, daß Einlaufeffekte zu vernachlässigen sind, das ist näherungsweise bei genügend langen Rohren erfüllt. Ändern sich die Meßergebnisse mit zunehmender Rohrlänge nicht, so ist das ein Beweis dafür, daß die Struktur des Stoffes durch den Fließvorgang nicht mehr geändert wird.

Die makroskopisch meßbaren Größen sind die Durchflußmenge $Q = \int_0^R 2\pi r\, v(r)\, dr$ und die Druckdifferenz $\frac{p_2 - p_1}{2} = \frac{2\tau}{r}$. Aus diesen Größen kann nun mit Hilfe der oben aufgestellten Gleichungen das Fließgesetz bestimmt werden. Es sind je nach dem Verhalten der Flüssigkeiten an den Wänden die beiden folgenden Fälle zu unterscheiden:

1) Gleitet der Stoff direkt an der Wand (v_R = Gleitgeschwindigkeit)

$$\tau_R > \vartheta : D = \frac{4Q}{\pi R^3} = -\frac{4}{\tau_R{}^3}\int_{\vartheta}^{\tau_R} \tau^2 f(\tau)\, d\tau + \frac{4 v_R(\tau_R)}{R}$$

$$\tau_R \leq \vartheta : D = \frac{4 v_R(\tau_R)}{R}\,;\quad D = \text{Konsistenzvariable.}$$

2) Gleitet die Flüssigkeit auf einer Zwischenschicht der Dicke d und Viskosität η:

$$\tau_R > \frac{\vartheta}{1 - d/R} : D = \frac{4Q}{\pi R^3} = -\frac{4}{\tau_R{}^3}\int_{\vartheta}^{(1-d/R)\tau_R} \tau^2 f(\tau)\, d\tau - \frac{\tau_R}{\eta_2}\left[1 - \left(1 - \frac{d}{R}\right)^4\right]$$

$$\tau_R \leq \frac{\vartheta}{1 - d/R} : \qquad D = -\frac{\tau_R}{\eta}\left[1 - \left(1 - \frac{d}{R}\right)^4\right]$$

Die Konsistenzvariablen D und τ_R sind eingeführt worden, um bei Stoffen ohne Wandgleitung eine von den Dimensionen des Rohres unabhängige Darstellung zu erhalten. Mit den entwickelten Gleichungen sind alle möglichen Fälle erfaßt. Bei verschwindender Fließgrenze oder Wandgleitung sind die entsprechenden Größen (ϑ, v_R) gleich Null zu setzen. Anschließend berichtet der Vortragende, wie aus diesen Gleichungen die Viskosität $\eta = \tau/2\gamma$ berechnet werden kann, wobei das Verhalten des Quotienten D/τ_R bei Variierung der Rohrlänge und des Rohrradius die Möglichkeit gibt, Fließgrenzen und das Verhalten des Stoffes an den Wänden zu erkennen.

Jenckel, E.-Aachen: **Berechnung von Relaxationszeiten aus Messungen von Schwingungsdauern und Rückprallelastizität.**

Das Modell eines Maxwellschen Körpers kann gekennzeichnet werden durch die Direktionskraft D der Feder und die Relaxationszeit τ des Kolbens. Es wird über eine Rechnung berichtet, die den Zusammenhang gibt zwischen der Dämpfung Λ (log. Dekrement) und der Schwingungszeit ϑ und D, τ bei einem einfachen und einem zweifachen Maxwellschen Modell unter periodischer Verformung. Insbesondere werden beim zweifachen Modell die Fälle diskutiert, in denen $\tau_1 \to \infty$ oder $\tau_1 = \tau_2 \to \infty$ sind. Die so gewonnenen theoretischen Ergebnisse werden mit experimentellen Messungen an Hochpolymeren verglichen, wobei die Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Temperatur des Stoffes untersucht wird. Torsionsmessungen an verschieden getemperten Poly-Urethanfäden zeigen, daß P.-U. die Eigenschaften eines zweifachen Maxwellschen Körpers hat. Bei hinreichend tiefen Temperaturen werden jedoch $\tau_1 = \tau_2 \to \infty$, so daß die Summe der Direktionskräfte $D_1 + D_2$ unmittelbar bestimmt werden kann. Steigert man die Temperatur etwas, so wird τ_1 endlich, während τ_2 näherungsweise unendlich bleibt. Aus

den Dämpfungsmessungen bei diesen Temperaturen können τ_1 und D_1/D_2 bestimmt werden. Dabei zeigt sich, daß die thermische und mechanische Vorgeschichte der Poly-Urethanfäden einen Einfluß auf D_1 und D_2, nicht aber auf τ_1 hat. Zur Deutung der Änderung von D und τ mit Temperatur- und Wärmevorbehandlung wird die Änderung der Struktur vom glasigen in den vernetzten („kristallinen") Zustand herangezogen und die sogenannten Einfriererscheinungen betrachtet.

Bei Rückprallmessungen an Polystyrol wird angenommen, daß die Stoßzeit, während der die Kugel die Polystyrolplatte berührt, gleich der halben Schwingungszeit ϑ ist. Es werden die entsprechenden Betrachtungen wie beim Poly-Urethan angestellt und darauf hingewiesen, daß zwischen Einfrierpunkt und dem bei etwa der gleichen Temperatur auftretenden Dämpfungsmaximum kein grundsätzlicher Zusammenhang besteht.

Es wird diskutiert, warum D keine Funktion der Temperatur ist, und darauf hingewiesen, daß Λ abhängig von ϑ ist, was sich allerdings erst bei Änderung der Frequenz um mehrere Zehnerpotenzen wesentlich bemerkbar macht.

Jung-Stuttgart: **Ein Beitrag der Plastizitätstheorie.**

Die theoretische Behandlung von Deformationen war bisher zum Teil dadurch beschränkt, daß bei den Verzerrungen nur in den räumlichen Differentialquotienten lineare Ausdrücke berücksichtigt wurden; wo auch die quadratischen Glieder Verwendung fanden, wurden alle Größen auf den undeformierten Zustand bezogen (Benutzung des Eulerschen Tensors). In beiden Fällen muß man bei praktischen Rechnungen mit Vernachlässigungen arbeiten, die zum Teil zu großen Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie führen. So fand der Vortragende bei Tiefziehversuchen an Eisen Abweichungen der Messungen von den Resultaten der Rechnung mit linearem Ansatz bis zu 400%. Es wurde nun der quadratische Ansatz für ein auf den deformierten Zustand bezogenenes Koordinatensystem verwandt (Lagrangesche Darstellung), was im Prinzip exakte Rechnungen ermöglicht. Man erhält so ein allgemeines Elastizitätsgesetz, das auch den Fall plastischer Deformationen umfaßt, wenn man sie als quasistatisch annehmen kann. Aus diesem Ansatz ergeben sich durch entsprechende Annahmen einerseits die Prandtl-Reusssche Beziehung, andererseits die von Prager und Hill angegebene Formel für plastisches Verhalten als Spezialfälle. Die für nichtlineare Verzerrung bei Benutzung des Eulerschen Tensors bereits entwickelten Rechenmethoden lassen sich leicht auf die hier verwandte Darstellung (mit Lagrangeschem Tensor) übertragen. Eine Anwendung auf die erwähnten Versuche brachte eine Übereinstimmung von Theorie und Experiment bis auf 5%.

Boedeker, K.-Höchst: **Über ein neues Rotationsviskosimeter.**

Bei dem beschriebenen Viskosimeter, das in den Farbwerken Hoechst entwickelt wurde, kann dem äußeren Zylinder eine bestimmte Winkelgeschwindigkeit erteilt werden, das auf den inneren Zylinder wirkende Moment M wird kompensiert und gemessen. Ein Zweikoordinatenschreiber gestattet ν und M in einem rechtwinkligen Koordinatensystem gleichzeitig aufzuzeichnen. Die einstellbaren Meßbereiche: Geschwindigkeitsgefälle 0 bis 50 1/sec, 0 bis 500 1/sec; Schubspannung 0 bis 50, 0 bis 5000 dyn/cm²; η = 0,1 — 2000 poise. Das Viskosimeter besitzt eine Einrichtung, um ν innerhalb von 2 bis 15 Minuten kontinuierlich von 0 bis zum Maximalwert und zurück zu regeln. Ferner besteht die Möglichkeit, Meßzylinder verschiedener Größe einzusetzen.

Es werden Meßergebnisse, die mit diesem Viskosimeter an Weizen, Zementrohschlamm und Polyvinylacetatdispersionen gewonnen wurden, diskutiert. Entstehen bei der Aufzeichnung „Hysteresisschleifen", so deutet das auf thixotropes Verhalten der untersuchten Stoffe hin.

Smekal, A.-Graz: **Athermische Plastizität von Festkörpern in kleinsten Stoffbereichen** (mit Versuchsergebnissen von F. Puchegger und A. Starzacher). Die normalen Plastizitäts- und Sprödigkeits-Eigenschaften fester Stoffe aller Art sind grundsätzlich mit den inhomogenen Mikrostrukturen des Festkörpers verknüpft. Zur Untersuchung des Verhaltens homogener Stoffzustände müssen daher einheitlich gebaute Mikrobereiche geprüft werden, deren Durchmesser unter 10 Mikron liegen. Dies geschieht mittels geeigneter Eindring- oder Ritzbelastungen über Kontaktflächen der Größenordnung eines Quadratmikrons. Zur direkten Überwindung der chemischen Bindekräfte in kristallinen oder amorphen Substanzen sind dabei einige Gramm pro Quadratmikron erforderlich.

Man findet (zuerst bei W. Klemm und A. Smekal 1941), daß unter derartigen Beanspruchungsbedingungen nur bruchfreie plastische Stoffverschiebungen auftreten, während größere Kontaktflächen schließlich Bruchbildungen zur Folge haben. Dies konnte für alle bisher geprüften kristallinen oder amorphen Stoffe bestätigt werden, vom Diamanten (Härte 10) bis zum Kalkspat (Härte 3), und darf daher für sämtliche Festkörper angenommen werden.

Wirklich homogene Stoffe besitzen demnach weder Sprödigkeit oder Spaltbarkeit, noch Zwillingsschiebung oder andere kristallographisch bestimmte Plastizitätseigenschaften, sondern ein neuartiges, jenseits der molekularen Kohäsionsgrenze einsetzendes molekulares Plastizitätsverhalten. Durch Versuche an Silikatgläsern wurde der grundsätzlich athermische Charakter des Vorganges sichergestellt, ebenso seine Beeinflussung durch thermische Sekundärwirkungen.

Die beschriebenen Grunderscheinungen werden technisch vor allem bei den Poliervorgängen ausgenutzt und beeinflussen in bisher unbemerkt gebliebener Weise die Reibungserscheinungen zwischen Festkörpern. Eine Reihe von weiteren technischen Anwendungen betrifft nicht-rheologische Fragen.

Smekal, A.-Graz: **Thermisches Rückfließen eines bruchfrei verformten Hochpolymeren unter extremen Bedingungen.**

Anknüpfend an seinen Vortrag oben zeigte Herr Smekal, daß die Ritzspuren auf Glas und Plexiglas gleich sind, wenn bei letzterem ein doppelt so großer Ritzdruck angesetzt wird. Bei kleinen Ritzgeschwindigkeiten ist der Abfall der zur Erzeugung gleicher Ritztiefe erforderlichen Belastung bei Plexiglas bedeutend stärker als bei Glas. Die beim Ritzen frei werdende Energie von etwa 100 kcal/Mol (Größenordnung Schmelzenergie) kann etwa zur Hälfte zur Amorphisierung des Wallmaterials zu Seiten der Furche dienen, vielfach findet eine mehr oder weniger rasche Rekristallisation statt.

Tempert man Plexiglas dicht unter dem Erweichungspunkt, geht die Furche völlig zurück und hinterläßt auch keine Spannungen. Dieser Vorgang ist noch nicht geklärt. Da die Materialverschiebungen bei der Furchung (etwa 20μ) sehr groß gegen die Molekeldimensionen (etwa $^1/_{10}\mu$) sind, handelt es sich wohl nicht um einen einfachen Rückzieheffekt, der auch bei Silikatglas auftreten müßte, sondern um eine Wirkung der hohen Polymerisation.

Bei etwa 120° C ließ man Dampf der Monomeren auf geritztes Plexiglas einwirken, was zu einer Aufquellung an den geritzten Stellen führte. Es entstand eine nach außen gewölbte Haut, unter der ein Hohlraum lag. Unterschiede bei verschieden vernetztem Plexiglas lagen nur in der Quellungszeit.

Der Vortragende suchte den Vorgang durch eine vorübergehende massive Änderung von Haupt- und Nebenvalenzen zu deuten, eine Polymerisation mit „Erinnerungsvermögen". Beim Tempern erfolgt dann ein Zurückfließen.

v. Engelhardt, W.-Nienhagen: **Über das Fließen von Tonsuspensionen.**

Die bisher mit verschiedenen Viskosimetern an Tonsuspensionen durchgeführten Messungen haben ergeben, daß weite Bereiche der laminaren Fließkurve mit dem Binghamschen Ansatz für plastisches Fließen übereinstimmen. Die Binghamsche Gleichung läßt sich sowohl für den Fluß durch Kapillaren als auch für das Rotationsviskosimeter integrieren, so daß die kennzeichnenden Daten: Fließgrenze und differentielle Viskosität mit beiden Viskosimetertypen zu gewinnen wären.

Die Verhältnisse werden jedoch durch das Phänomen der Thixotropie kompliziert, die in mehr oder minder starkem Maße bei allen wässerigen Tonsuspensionen auftritt. Für thixotrope Systeme gibt es für ein bestimmtes Geschwindigkeitsgefälle keine eindeutig zugeordnete Schubspannung. Die beobachtete Schubspannung hängt von der Vorgeschichte des Systems und von der Dauer des Meßvorganges ab. Wirkt jedoch ein konstantes Geschwindigkeitsgefälle lange genug, so erhält man als Endzustand eine bestimmte Schubspannung, die einem Gleichgewichtszustand entspricht.

Die Erscheinung der Thixotropie schränkt die Auswahl der für Tonsuspensionen brauchbaren Viskosimetertypen ein. Es kommen nur solche Rotationsviskosimeter in Frage, deren Spalt genügend eng ist, um ein konstantes Geschwindigkeitsgefälle zu gewährleisten, und bei denen eine längere Zeit hindurch eine konstante und möglichst kontinuierlich regelbare Umdrehungsgeschwindigkeit einstellbar ist. Kapillarviskosimeter sind für Tonsuspensionen nicht brauchbar.

Der Binghamsche Ansatz ist empirischer Natur. Um aus Fließkurven Erkenntnisse über die innere Struktur von Tonsuspensionen und die Wirkung der Korngröße, der Mineralarten, der Elektrolytkonzentration usw. abzuleiten, ist es notwendig, ein Modell zu entwickeln, das die Form der Fließkurve und die Thixotropie erklärt. Es wird von der Vorstellung einer quasi festen Struktur auszugehen sein, in der die Tonteilchen so zueinander liegen, daß sie Potentialmulden einnehmen. Unter dem Einfluß einer äußeren Schubspannung wird ein solches System fließen, indem die Teilchen unter Umwandlung mechanischer Energie in Wärme aus den Potentialmulden gehoben werden. Andererseits wird die Wärmeenergie ein in dieser Weise gestörtes System wieder in den Zustand geringster potentieller Energie der Wechselwirkung der Teilchen zurückzuführen trachten. Es ist fraglich, ob sich aus einem derartigen Modell eine wahre Fließgrenze ergeben kann. Eine solche kann auch experimentell niemals mit Sicherheit bewiesen werden. Es dürfte daher zu empfehlen sein, auch für solche Systeme eine „signierte" Fließgrenze einzuführen, die sich auf bestimmte experimentell verifizierbare Bedingungen bezieht.

Die Torsionswaage bietet eine weitere Möglichkeit, Fließgrenzen zu bestimmen. Man bringt dabei Plättchen auf die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit. Diese Ergebnisse sind allerdings abhängig von dem Material der aufgebrachten Plättchen, ein Zeichen für die Wechselwirkung zwischen Wand und Flüssigkeit.

Torre-Wien: **Theorie zähfester und firmoviskoser Stoffe.**

Bei reinen Flüssigkeiten gelten die Gleichungen der Hydrodynamik, bei idealen Festkörpern die Grundgleichungen der Elastizitätstheorie. Bei dazwischen liegenden Stoffen kommen beide, den erwähnten Gleichungssystemen zugrunde liegende Mechanismen zum Tragen. Der Vortragende zeigte nun, wie man ausgehend von einem der Systeme durch Korrektionsglieder, deren Form sich vom anderen Gleichungstyp herleitet, zu Gleichungen für zähfeste und firmoviskose Stoffe gelangt. An einigen Beispielen, die durch Linearisation vereinfacht worden waren, diskutierte er unter Hinweis auf Erfahrungen der Praxis solche Gleichungen. Es eröffnet sich ein Ausblick auf eine mögliche Verwendung solcher Überlegungen zur Klärung der Turbulenz.

Bericht über die 25-jährige Jubiläums-Tagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure vom 26. bis 27. 3. 53 in Essen

Von Joh. Ludwig von Eichborn, z. Zt. Göttingen

(Eingegangen am 16. April 1953)

Die Vorträge (Obmann R. Meldau) ergaben einen breiten Überblick über Vorkommen und Bedeutung disperser Materie in Natur und Technik.

1. P. Jordan-Hamburg sprach über die **Rolle staubfeiner Verteilungen in neueren Weltentstehungstheorien.** Die heutigen Hilfsmittel der Astronomie, welche nicht nur den durchschauten Raum auf $2-10^9$ Lichtjahre, sondern die erkennbaren Objekte auch um die meist fürs Auge unsichtbaren, Strahlung der Wellenbereiche 1 cm bis 10 m aussendenden Radiosterne erweitert haben, erlauben eine stärkere Einbeziehung auch der gas- und staubförmigen Materie des Weltenraumes in die Forschung. Mit kolloiden Partikeln durchmischte Dunkelwolken sind ein charakteristischer Bestandteil der spiralstrukturierten Milchstraßensysteme, welche auch Anlaß zu Kurzwellenstrahlung bieten; z. B. bei sich durchdringender Begegnung solcher Sternsysteme. Sie führt zu Verlust dieser dispersen Materie in den sternleeren Raum oder Aufnahme seitens der Sterne, die in sie eintreten. Planeten und Monde sind aus Staubmassen entstanden; ob auch Sonnen neu aus ihnen entstehen, ist noch nicht entschieden. Im Unterschied zu früheren Auffassungen und in Übereinstimmung mit dem prozentualen Anteil der Elemente im Weltall sonst ist der Hauptanteil der dispersen Materie im Weltraumaerosol H_2O, NH_3 und CH_4.

2. **Den Anteil des Staubes an der Bildung der Sedimentgesteine** behandelte C. W. Correns-Göttingen. Der vor allem durch Wind auf Festland erzeugte Staub

wird in sehr großen Mengen auf sehr große Entfernungen verteilt. Die mineralogisch-geologische Forschung liefert hieraus wichtige Beiträge für die Probleme der Erdgeschichte. Auf Festland sind die Lößablagerungen bekannt und landwirtschaftlich von Bedeutung. Jedoch spielt mengenmäßig die marine Sedimentation die Hauptrolle, da 71% der Erdoberfläche vom Meer bedeckt ist. Da Korngrößenverteilungen in Luft oder Wassersedimenten in der Natur im wesentlichen von gleicher Struktur gefunden, erlauben sie rückwärts keine Schlüsse auf frühere Verteilung von Wasser und Festland. Es ist zu hoffen, daß die morphologische Staubforschung, die auch in den Industriestaubproblemen zunehmend gepflegt wird, z. B. die Frage, ob in einer Ablagerung Luft- oder Wasser-Sedimentation (Tiefseesedimentation über 68% der Erdoberfläche), mehr Kenntnisse bringen wird.

3. **Die Farbkörper der Urzeit** und Technik ihrer Anwendung in den eiszeitlichen Höhlenmalereien behandelte A. Kühn. Es handelt sich um bisher in 107 Höhlen entdeckte Bilder, die sich dort bis zu 60000 Jahre dank gleichmäßigen Klimas erhalten haben. Farben aus Manganerde, Ocker, Rötel, Eisenoxyd mit Fett angerührt, teils durch Farbstifte, teils durch Pinsel, teils durch Blasrohre (aus Röhrenknochen mit farbgefüllten Tierblasen, wie heute noch in Japan bekannt) angebracht.

4. L. Dietrich gab einen statistischen Überblick mit Schaubildern über **Die Bedeutung des staubförmigen Zustandes in der Großindustrie**; Staub als Rohstoff, als Verlust- und Gewinnquelle; er verwies auf die zunehmende Ausnützung auch feinteiliger Metallerzvorkommen durch Aufbereitungsverfahren, welche über Feinzerkleinern, Trennen von den Begleitmineralien und voneinander und Wieder-Stückigmachen heute auch noch zur Verwertung alter Erzbergwerkshalden führten und ohne moderne Entstaubungs- und Staubrückgewinnungsanlagen nicht möglich wären. Neben der Wirtschaftlichkeit der Metallhütten wird auch die der Braunkohlen- und Steinkohlenindustrie wesentlich durch die Staubtechnik gefördert. Hinzu kommen Industrien wie Zement, ferner Seifenpulver, Milchpulver und andere über Zerkleinerung oder Zerstäubungstrocknung pulverförmigen, veredelten Rohstoff schaffende Produktionsstätten.

5. W. H. Geck berichtete aus über 30-jähr. praktischer Tätigkeit bei Aufklärungs- und Verhütungsdienst über **Explosive Stäube in ihrer betrieblichen Umwelt.** U. a. Zucker-, Holzverarbeitungs-, Textil-, Getreide- und Holzmüllerei-Industrie stehen an der Spitze der gefährdeten Betriebe. Neben der Vermeidung unnötigen Feinstaubanfalles und seiner womöglich gesonderten Absaugung, abgesehen von allen technischen Vorkehrungen zur Vermeidung explosibler Feinstaubkonzentrationen einerseits, thermischer und elektrischer Zündgefahren anderseits, betonte der Vortragende als Hauptproblem die organisatorischen und sozialpädagogischen Maßnahmen zur Bekämpfung menschlicher Fahrlässigkeit, welcher nach dem Stand der Technik heute rd. 33% aller Staubzünd- und -explosionsfälle zur Last zu legen sind.

6. **Diamantpulver als industrielles Erzeugnis** spielt nach P. Grodzinski und R. E. Leeds (Vortragender P. Grodz.) seit dem Mittelalter zunächst in der Edelstein- und Diamantschleiferei und -poliererei, aber auch für Metallbearbeitungsleeren, Metall- und Kunstharzgußformen, für Schleifen von Hartmetallen, Quarz und Glas eine zunehmende Rolle. Das Absatzgebiet erweitert sich dauernd für lose, trocken oder in Öleinbettung angewandte, in Pasten- oder in Weichmetall, Kunstharz, keramische Stoffe eingebettete Schleifpulver. Von 1927 bis 1952 stieg der Verbrauch der amerikanischen Diamantschleifscheibenindustrie von 50000 auf 9000000 Karat. Anstelle der alten Mörser sind Fallkugelmühlen getreten. Teilweise wird in Alkohol gemahlen. Die Klassifizierungstechnik mittels Sieben (bis 40 μ), Schlämm- oder Spülsichtung (Pulver bis herunter zu 0,5 μ Korngröße im Handel) und Untersuchungstechnik mittels Licht- und Elektronen-Mikroskops sowie Röntgenfeinstrukturmethoden zur Beurteilung der Pulver ist hochentwickelt.

7. R. Nagel wies auf die Ähnlichkeit der **staubtechnischen Probleme in Getreidemühlen,** wo die jüngste Einführung der pneumatischen Förderung den seit Einführung des Walzenstuhles größten technischen Umsturz herbeiführte, mit solchen sonst fremdartiger Betriebe hin und auf die Wichtigkeit der gegenseitigen Anregung durch solche Vergleiche auf Grund des staubtechnologisch Gemeinsamen.

8. A. P. Avy gab einen Überblick über **Wege zur Vereinfachung von Staubmeßverfahren,** wobei es ihm um die Praxis der Staubprobenahme und -untersuchung auf Grund der Fortschritte in der Kenntnis der Eigenschaften der Aerosole ging. Der Vortragende behauptete eine „wahre Kluft" zwischen den mathematischen und experimentellen Forschungsergebnissen und ihrer praktischen Anwendung auf die Probleme: Gewichtsmäßige Konzentration, Teilchenzahlkonzentration, Korngrößenzusammensetzung, Anteil von Agglomeraten. Eine eigentliche Löung fehlt für ganz genaue Messung der Teilchen aller Größen, Definierung des Koagulationsgrades, Ausbeutemessung sehr wirksamer Filter. Keines der bisherigen Verfahren oder Geräte liefert für Staubmengenmessung Bezugswerte zum gegenseitigen, quantitativen Vergleich. Von einigen technischen Neuerungen und Verbesserungen, welche immerhin zu verzeichnen waren, seien hier erwähnt: Konzentrations- und (mittlere) Korngrößenmessung mit bichromatischem Licht, neues Tyndallnephelometer für Verstaubungsgrad; Filterkapazitäts- und -druckabfallmessung, neue Feinstfilter, sowie Filter aus löslichem Material (Tetrachloronaphthalen) fehlen noch für wasserunlösliche, organolösliche Staubteilchen; elektrische Teilchenstoßzählung mittels entsprechend empfindlichen Drahtes in Staubluftstrom; Niederschlagsbeobachtung mittels neuen elektrischen Abscheiders.

9. F. Meinig und R. Meldau bemühten sich (nach Vortrag von Meinig) um die **Systematik nichtoptischer Feinstaubgeräte,** über deren technischen Stand berichtet wurde. Stoff, Form, Korngröße, Korngrößenverteilung, Gewichtskonzentration im Staubluftvolumen, Feuchtigkeitsgehalt und Gasadsorption sind die untersuchten Kenngrößen, Torsions- u. a. Feinwaagen, spez. Gewichtswaagen, Stoßmaschine (für spez. Schüttgewichtsbestimmung), (Ultra-) Mikrotom für Mikroskoppräparate, Staubgehaltsgeräte (Konimeter; Waage nach Gast), Schnellwasserbestimmer, Adsorptionswaagen (Vakuumwaagen) wurden beschrieben.

10. Nach L. Dautrebande, H. Beckmann und W. Walkenhorst trug der Letztgenannte über Laboratoriumsversuche zur **Koagulation**[1]) **mineralischer Feinstäube durch feinteilige Aerosole** vor. Unter dem Ziel, z. B. Silikose erzeugenden Staub durch künstlich hervorgerufene Koagulation über die Größe ins Lungeninnerste eindringender Teilchen (3 μ) zu bringen, versuchten Dautrebande und Mitarbeiter

[1]) s. a. Dieselben: Neue Untersuchungen über die Koagulation von Feinstaub durch Kochsalz-Aerosol und Betrachtungen über die hygienische Bedeutung feiner und feinster Stäube. Beitr. Silikoseforschung Heft 19, 1953.

im Zusammenwirken von Aerosolen von Teilchengrößen um 0,05 μ mit Feinstäuben eine solche Koagulation zu erzielen. Nach Angaben der Autoren ist das bei Anwendung eines möglichst feinteiligen Aerosols gelungen. Dessen Erzeugung durch Hintereinanderschaltung von Düsen mit Absetzkammern größeren Querschnitts in aufsteigendem Luftstrom, wo die gröberen Teilchen zurückbleiben, ist bemerkenswert. Die verblüffend rasche Koagulation von Kochsalzteilchen um Staubteilchen zu Agglomeraten bis zu 50 μ Durchmesser wurde nur m. H. von elektronenoptischen Präparaten demonstriert, deren Technik eine nachträgliche Veränderung der aufgefangenen Teilchen des Gemisches nicht ausschließt (In privater Diskussion wurden dem Ref. schon früher vorgebrachte Einwände bekannt. Öffentliche Diskussion war bei dem Jubiläumscharakter der Tagung allgemein vermieden worden). Leider fehlten Angaben, ob der zeitliche Verlauf der „Koagulation" des NaCl-Aerosols auch ohne Anwesenheit des gröberen Staubes und an Hand der universellen (Aerosol-) Koagulationsgleichung (vgl. z. B. A. Kuhn, Kolloidchem. Taschenb. Leipzig (1948)) in Abhängigkeit von der Teilchenzahlkonzentration bereits geprüft wurde.

11. J. Kramer behandelte zusammenfassend und demonstrierte **Oberflächenuntersuchungen mit dem Spitzenzähler,** auf Grund der spontanen Elektronenemission aus Oberflächenbausteinen von Festkörpern, die durch energieliefernde bzw. zur Anregung dieser Moleküle (Atome) führende Prozesse zustandekommt. Es handelt sich um Elektronen von im Verhältnis zur bekannten Photo- und Thermo-Elektronenemission geringer Anzahl und Eigenenergie, welche durch dünnste Fremdmolekülschichten absorbiert und nur mit dem Geigerspitzenzähler großer Empfindlichkeit nachweisbar werden. Ihre automatisierbare Zählung ermöglicht eine quantitative Kennzeichnung der vorangegangenen Oberflächenveränderungen des Prüfkörpers, zu welchen neben allen Arten der Gefüge lockernden und verspannenden mechanischen Bearbeitungsvorgänge auch solche durch kurzwelliges Röntgenlicht (im Fall von Nicht-Elektronenleitern) gehören. Letztere Erscheinung führt zur Möglichkeit photographischer Abbildung z. B. auf Gipsklötzen und Ziegelsteinen; zur Erkennung nichtmetallischer Einschlüsse und Oberflächenschichten auf Metallen. Im einzelnen bedürfen die Zusammenhänge zwischen Oberflächenstruktur und -stabilität einerseits, Exoelektronenströmen und ihrer zeitlichen Abnahme an frisch veränderten Oberflächen anderseits noch gründlicher Erforschung.

Bücherbesprechungen

Anorganisches Grundpraktikum. Von Carl Mahr-Marburg/L. 332 Seiten mit 53 Abb. und 16 Mikroaufnahmen. (Weinheim/Bergstraße 1952, Verlag Chemie.) Preis: brosch. DM 15.—

Das Buch versucht die Ausbildung der Chemiestudenten im anorganischen Grundpraktikum bis zum Abschluß des qualitativen Teils, unter Berücksichtigung des seit Jahrzehnten bewährten Ganges, näher an die heute in der Praxis angewendeten chemischen Verfahren zur qualitativen Analyse heranzuführen. An das Vorpraktikum, das die wichtigsten Arbeitsmethoden an geeigneten Reaktionen behandelt, schließt sich das Grundpraktikum mit den sorgfältig ausgewählten Reaktionen der Nichtmetalle und der Metalle an, unter Einfügung von Teilanalysen und Gruppenanalysen. Darauf folgt der Trennungsgang für die Vollanalyse in der „klassischen" Art. Den Schluß bildet als wesentlichste Neuerung die Anleitung für ein Halbmikroverfahren mit organischen Spezialreagentien.

Überall verraten die Auswahl und die Beschreibung der Experimente und Methoden den im Unterricht erfahrenen Hochschullehrer. Durch geschickte Einteilung kann das Buch nicht nur für den Unterricht des Vollchemikers, sondern auch für den Naturwissenschaftler verwendet werden. Die Kolloidchemie kommt mit wichtigen Beispielen, z. B. Kieselsäure und Eisenhydroxyd, zur Geltung.

Das Buch verlangt in besonderem Maße eine selbständige Mitarbeit der Studenten. Doch wäre es sehr zu begrüßen, wenn dieser im Marburger Laboratorium bewährte Unterrichtsgang auch an unseren anderen Hochschullaboratorien im Praktikum erprobt würde.

Die Mikroaufnahmen stellte Prof. W. Geilmann-Mainz aus seinem bekannten Buch „Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe" zur Verfügung. U. Hofmann (Darmstadt)

Kinetics and Mechanism (Reaktionskinetik und Mechanismen). Von A. A. Frost und R. G. Pearson-Northwestern University London. 343 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1953, John Wiley & Sons, Inc.) Preis: Dollar 6.—.

Nach Ansicht der Autoren gab es kein Werk, welches die enge Beziehung zwischen Kinetik und Mechanismus genügend hervortreten ließe und es dem Studenten ermöglichte, genau zu verstehen, wieviel Einzelheiten des Reaktionsmechanismus aus der Kinetik erschlossen werden können. Ein Studium der neueren Literatur ließe erkennen, daß die meisten Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeiten hauptsächlich zum Ziele haben, genau herauszufinden, wie Reaktionen ablaufen.

Der größte Teil des Buches besteht aus einer gut ausgewogenen Darstellung der experimentellen und theoretischen Methoden der Reaktionskinetik. Nach einer Einleitung bringt das Buch: Kap. 2, Empirische Behandlung von Reaktionsgeschwindigkeiten; Kap. 3, Experimentelle Methoden und Behandlung der Daten; Kap. 4, Elementarprozesse: kinetische Gastheorie; Kap. 5, Methode des Übergangszustandes; Kap. 6, Vergleich von Theorie und Experiment. Einfache Gasreaktionen; Kap. 7, Reaktionen in Lösungen; Kap. 8, Komplexe Reaktionen; Kap. 9, Homogene Katalyse; Kap. 10, Kettenreaktionen. —

Die Darstellung gipfelt gewissermaßen in der ausführlichen Diskussion einer Reihe von Beispielen. (Kap. 11: Einige Reaktionen, deren Mechanismus durch kinetische und andere Methoden untersucht worden ist. A) Hydrolyse von Äthylenchlorhydrin und Äthylenoxyd; B) Die Ammoniumcyanat-Harnstoff-Umwandlung; C) Die Hydrolyse von Laktonen; D) Die Aldol-Kondensation und die Spaltung von Diacetonalkohol; E) Die Nitrierung aromatischer Verbindungen; F) Die Zersetzung von Di-t-Butylperoxyd; G) Die thermische Isomerisierung von α- und β-Pinen; H) Die Zersetzung von Stickstoffpentoxyd.)

Diese Beispiele sind nach Ansicht der Autoren so gründlich und erfolgreich untersucht, daß sie entweder zu einer Klärung des Reaktionsmechanismus geführt haben oder zu der charakteristischen Mehrdeutigkeit, wie sie in der Kinetik auftreten kann: daß zwei oder mehr Mechanismen mit den formalen Zeitgesetzen verträglich sind, zwischen denen mittels rein kinetischer Methoden nicht entschieden werden kann.

Das Buch wird von dem mit Erfolg herangezogen werden, welcher sich kinetischer Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen bedienen will, insbesondere bei Reaktionen organischer Verbindungen.

W. Jost (Darmstadt)

Arbeiten aus dem Paul-Ehrlich-Institut, dem Georg-Speyer-Haus und dem Ferdinand-Blum-Institut zu Frankfurt a. M. Heft 49. Von R. Prigge-Frankfurt/M., 176 S. mit 39 Abb. und 6 Tafeln. (Jena 1951, Verlag G. Fischer.) Preis: DM 19.50.

Der Erinnerung an F. Blum, der vor 40 Jahren die Leitung des „Biologischen Instituts" in Frankfurt a. M. übernahm, widmet R. Prigge das Heft 49 der Arbeiten aus den oben angeführten Instituten. In ihm kommt einleitend der in der Schweiz lebende Jubilar mit einem Referat über „Alte und neue endokrine Probleme" zu Wort. Seine mit zahlreichen Mikrophotogrammen ausgestattete Arbeit gibt einen Überblick über eigene Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Physiologie und Pathologie der Schilddrüse und der Epithelkörperchen.

Es folgen 4 Arbeiten über die pathogenetisch wirksamen Noxen der Ruhrbakterien und verwandter Krankheitserreger (Autoren: G. Heymann, E. Hehnert, G. Kroneberg und H. Peter). Über die tuberkulostatische Wirksamkeit trisubstituierter Essigsäuren berichten R. Prigge und L. Prigge-Kicksch an Hand von Invitro- und Tierversuchen, während W. H. Wagner und H. Vonderbank bei Untersuchungen über die Wirkungsweise von Conteben, Streptomycin und p-Aminosalizylsäure sich vorwiegend mit der Beeinflussung der Ruheatmung der Tuberkelbazillen in der Warburgapparatur befassen. Mit demselben Verfahren bestimmen W. H. Wagner und H. W. Pedal die trypanozide Wirksamkeit von Phenylarsenoxyden.

J. Becke zeigt, wie man die chemotherapeutisch interessante fünffach ungesättigte Clupanodensäure als Methylester aus japanischem Sardinenöl gewinnen kann.

Beiträge von B. Albrecht, E. Nagel, G. Eissner und W. Schulz behandeln die Virulenz und Absterbeordnung von Rotlauf-Bakterien bei der Maus und beschließen zusammen mit Untersuchungen über die aktive Immunisierung gegen Q-Fieber (Autoren: R. Siegert, H. Peter, W. Simrock und H. Schweinsberg) die Berichtserie.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Knacke, O., I. N. Stranski und G. Wolff-Berlin-Dahlem, **Probleme der Verdampfung.** (Z. Elektrochem. **56**, 476, 1952). (3 S.)

In der Verdampfungskinetik der Kristalle nimmt man einen schrittweisen Übergang Halbkristallage-Adsorption an Stufe oder Fläche-Dampf an, der energetisch und statistisch nach den Kristallbautheorien von Kossel und Stranski günstiger ist als der direkte Übergang Halbkristallage-Dampf. Diese Annahme wird durch die verschiedentlich beobachtete lebhafte Diffusion auf der Oberfläche gestützt. Geschwindigkeitsbestimmend ist der Schritt mit der geringsten Wahrscheinlichkeit und größten Aktivierungsenergie. In den meisten Fällen ist das die Verdampfung aus der Adsorptionslage. Dann hat man einen Kondensationskoeffizienten $\alpha \approx 1$, und die Aktivierungsenergie Ψ ist gleich der Verdampfungswärme λ. Bei Claudetit fand man hingegen $\alpha \leq 10^{-6}$. Strukturuntersuchungen ergaben, daß bei Verlassen der Halbkristallage zwei Hauptvalenzen zu lösen sind, wodurch dieser Schritt sehr erschwert wird und $\Psi > \lambda$ ist. — Bei Überströmung von Arsenolith mit Luft fand man einen Partialdruck, der größer war als der Sättigungsdruck, und eine sehr schnelle Verdampfung. Man nimmt an, daß Gitterstörungen, die im Gleichgewichtszustand durch die Oberflächendiffusion ausheilen, bei rascher Verdampfung dauernd an die Oberfläche gelangen und eine erhöhte Verdampfungswahrscheinlichkeit bedingen.

Fr. Hock (Gießen)

Kynch, G. J., **Eine Theorie der Sedimentation.** (Trans. Far. Soc. **48**, 166, 1952). (10 S.)

Während für einzelne sinkende Teilchen oder geringe Konzentrationen das Gesetz von Stokes bzw. seine Modifikation durch Einstein gelten, war es bisher bei großer Konzentration nicht möglich, den Sedimentationsprozeß durch Betrachtung der einzelnen Partikeln und ihrer Wechselwirkung befriedigend zu beschreiben. In der hier entwickelten Theorie wird angenommen, daß die Fallgeschwindigkeit nur von der örtlichen Teilchendichte abhängt. Der Zusammenhang kann aus Beobachtung des Sinkens der oberen Grenze der Dispersion gefunden werden. Für zeitliche und räumliche Änderung von Konzentration und Teilchenfluß gilt dann eine Kontinuitätsgleichung. Es wird die Fortpflanzung von Dichteänderungen beschrieben und gezeigt, daß bei bestimmter Abhängigkeit des Flusses von der Teilchendichte Konzentrationsdiskontinuitäten entstehen können.

Fr. Hock (Gießen)

Zimmermann jr., H. K.-Lexington, Kentucky, **Eine Bemerkung über die Berechnung von Viskositätsparametern für wäßrige Zuckerlösungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1274, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Es wird auf drei Arbeiten von V. Vand (vgl. Phys. Coll. Chem. **52**, 314, 1948) eingegangen und auf eine fehlerhafte Extrapolation in der dritten Arbeit hingewiesen. Es wird ein Weg angegeben, auf dem diese Extrapolation in einwandfreier Weise unter Benutzung experimentell zugänglicher Werte ausgeführt werden kann.

H. Leugering (Mannheim)

Jordan, D. O. und A. J. Taylor-London, **Die elektrophoretische Beweglichkeit von Kohlenwasserstofftröpfchen in Wasser und verdünnten Lösungen von Äthylalkohol.** (Trans. Far. Soc. **48**, 346, 1952). ($9^1/_2$ S.)

Es wird eine Vorrichtung beschrieben, die es ermöglicht, einzelne Dekalintröpfchen im Meßgefäß zu erzeugen und ihre Bewegung unmittelbar darauf im Mikroskop zu verfolgen. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen und zu einer Diskussion der theoretischen Behandlung der Elektrophorese herangezogen. Messungen mit kleinen Zusätzen von Alkohol zeigen den starken Einfluß adsorbierter Moleküle auf die Beweglichkeit und die Notwendigkeit der sorgfältigen Reinigung der Substanzen bei solchen Messungen.

Fr. Hock (Gießen)

Cremer, E., F. Conrad und Th. Kraus-Innsbruck, **Die Haftfähigkeit von Pulvern und ihre Anwendung zur Bestimmung von Korngrößen.** (Angew. Chem. **64**, 10, 1952). (2 S.)

Die Haftfähigkeit von Pulvern auf einem geneigten Träger ist eine Funktion des Friktionsfaktors und einer Haftkraft, wobei diese von der Teilchengröße bei einem homogenen Pulver bzw. den verschiedenen Teilchengrößen bei Mischpulvern abhängt. Für gebrannten und ungebrannten Magnesit und Eisen- und Molybdänpulver auf verschiedenen Trägern wurden auf Grund der ermittelten Werte mathematische Beziehungen ermittelt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Ganguly, A. K. und S. K. Mukherjee-Calcutta, **Das kationenaustauschende Verhalten heteroionischer und homoionischer Tone, die von Silikatmineralien stammen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1429, 1952). ($17^1/_2$ S.)

Die H-Ionen der OH-Gruppen von Tonfraktionen des Bentonits, Kaolinits, Illits und Glimmers wurden mit entsprechenden Basen neutralisiert. Die hierbei entstehenden kolloiden Salze wurden auch als heteroionische Systeme mit zwei verschiedenen Kationen im Verhältnis von Metall 1) zu Metall 2) wie 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 und 1:9 hergestellt. Das zuerst eingeführte Kation ist in solchen binären Salzen das fester gebundene; ein Unterschied zwischen lose und fest gebundenen Anteilen in solchen binären Systemen wird jedoch beachtlich, wenn einwertige Kationen mindestens 30% und zweiwertige Kationen 50% der austauschbaren Base ersetzen. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Symmetriewerte sich gegenüber allen Kationen bei schwächer werdendem p_H-Wert erhöhen; wenn diese Werte auf H-Ionen berichtigt werden, so stellt sich der lyotrope Effekt auf $p_H = 3$ ein. Es wurden die Symmetrie-Werte für kolloide Na-, K-, NH_4-, Ca- und Ba-Salze im Austausch mit den Chloriden des Na, K, NH_4, Ba, Ca und Mg bestimmt. Die Kaolinite haben auf Grund ihrer Kristallstruktur zwei, die Bentonite und die Glimmer drei Kategorien austauschbarer Positionen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Hayek, M.-Wilmington, Delaware, **Elektrophorese in nichtwässrigen Medien.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1527, 1951). ($6^1/_4$ S.)

Es wurde das elektrophoretische Verhalten von Solen zum Zweck der Bestimmung des Peptisiervorganges in nichtleitenden Systemen im Zusammenhang mit Reinigungsmitteln für Schmieröle untersucht. Die Spezialmarken Thermax und Spheron CC (Du Pont de Nemours et Co) wurden in redestilliertem Kerosin oder gereinigtem Cetan dispergiert und in einer mikroelektrophoretischen Zelle die Beweglichkeit der Kohlenstoffpartikelchen bei so niedrigen Konzentrationen wie 0,001% bestimmt. Als Dispergiermittel wurden Salze der Mahoganysäure, d. i. das Reaktionsprodukt zwischen Natrium-Petroleum-Sulfonat und einem Chlorid des gewünschten Metalls, Bariumalkylbenzolsulfonat, Bariumalkylphenoxyacetat und ein Polyester, der durch Esterifizierung von Hydroxystearinsäure, Sebacinsäure, 2,5-Hexandiol und 2-Aethylhexanol hergestellt war, verwendet. Es konnte keine Beziehung zwischen dem Wirkungsgrad eines Dispergiermittels und den in der Zelle ermittelten Beweglichkeiten festgestellt werden. Die Partikelchen in den nichtleitenden Media können eine Ladung besitzen, jedoch müssen solche Ladungen als zur Stabilität der Sole gehörig angesehen werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Gregor, H. P., M. Taifer, L. Citeral und E. I. Becker-Brooklyn, N.Y., **Chelat-Ionenaustauscherharze.** (Ind. Engng. Chem. **44**, 2834, 1952). ($5^1/_2$ S.)

Verff. berichten über neuartige Ionenaustauscherharze mit Chelatgruppen. Diese dreidimensional vernetzten, unlöslichen Harze werden durch Kondensation von Formaldehyd mit o-Aminophenol, Anthranilsäure (Vernetzung mit Resorzin) bzw. N. N'-Biscarboxylmethylen-m-phenylendiamin (m-Phenylendiglycin) erhalten. Ihre Austauschkapazitäten für eine Reihe zweiwertiger Metallionen wurden bestimmt. Da das m-Phenylendiglycinharz Metalle bei verschiedenem p_H-Wert verschieden stark absorbiert (das Maximum der Kapazität ist p_H-abhängig), lassen sich Metalle, wie Fe, Co und Cu, voneinander trennen. Die Kapazität nimmt bei steigender Metallionenkonzentration zu. Bei entsprechendem p_H-Wert wird die Reaktion zwischen dem Harz und Metallionen wieder vollständig rückgängig gemacht. Die Art des im Harz vorliegenden Komplexes ist noch nicht bekannt.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Jura, G. und C. W. Garland, **Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von Magnesiumoxyd.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 6033, 1952).

Die Oberfläche eines fein zerteilten Körpers, die Differenzen der Lösungswärmen und spezifischen Wärmen eines solchen Stoffes und eines großen Kristalls sind sämtlich meßbare Größen, die bei bekanntem Verlauf der spezifischen Wärmen vom absoluten Nullpunkt bis zur betrachteten Temperatur (unter Benutzung des Dritten Hauptsatzes) den Temperaturverlauf der freien Oberflächenenergie und damit denjenigen der Oberflächenspannung liefern. Die Daten für Lösungswärmen und spezifische Wärmen für MgO werden der Literatur entnommen; die Oberflächen werden durch Adsorption von N_2 bei 77,3° K mit der B. E. T.-Methode bestimmt. Die Oberflächenspannung nimmt von 1040 auf 1000 erg cm^{-2} im Temperaturbereich von 0° bis 298° K ab; entsprechend steigt die Oberflächenenthalpie von 1040 auf 1090 erg cm^{-2}, und die Oberflächenentropie beträgt bei 298° K: 0,18 erg cm^{-2} $grad^{-1}$.

R. Haase (Aachen)

Jura, G. und K. S. Pitzer, **Spezifische Wärme kleiner Teilchen bei tiefen Temperaturen.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 6030, 1952).

Eine Theorie der spezifischen Wärmen kleiner Teilchen wird gegeben. Dabei wird jede Partikel wie ein großes Molekül behandelt, aber die Frequenzen der Normalschwingungen werden nach dem Debyeschen Modell berechnet. Die Berechtigung der Methode wird im einzelnen diskutiert. Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen von Aluminium im Bereich 0—6° K wird numerisch durchgerechnet; die spezifische Wärme der feinverteilten Materie ist wesentlich höher als die eines unendlich großen Kristalls und hängt von der geometrischen Gestalt der kleinen Kristalle in dem Sinne ab, daß sie bei gegebenem Volumen mit der Oberfläche anwächst.

R. Haase (Aachen)

Gros, A. T. und R. O. Feuge-New Orleans, Southern Regional Research Laboratory, **Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, Viskositäten und andere physikalische Eigenschaften einiger n-Fettsäuren und ihrer Äthyl- und Methylester.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 313, 1952). (5 S.)

Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung gegen Wasser, Viskosität, Dichte und Brechungsindex wurden bei sämtlichen Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von C-Atomen der Reihe C_2 bis C_{18} und bei ihren Methyl- und Äthylestern bei 75° bestimmt. Der Einfluß der Temperatur auf die verschiedenen Konstanten wurde bei My-

ristinsäure festgestellt. Die Oberflächenspannung stieg von 19,6 dyn/cm bei Essigsäure auf 27,7 dyn/cm bei Stearinsäure. Die Oberflächenspannung der entsprechenden Äthylester war um 2,5, jene der Methylester um 2,0 dyn/cm niedriger. Die Grenzflächenspannung der Fettsäuren und ihrer Ester gegen Wasser steigt mit der Länge der Kette an. Sie ist bei den Säuren niedriger als bei den Estern. Die Viskosität der Fettsäuren und ihrer Ester steigt ebenfalls mit der Kettenlänge, und zwar stärker im Verhältnis zur Kettenlänge wegen molekularer Assoziation. Die Dichte der Fettsäuren fällt mit der Kettenlänge stärker als jene der Ester, besonders der Äthylester. Der Brechungsindex steigt bei Fettsäuren und Estern stark an und ist bei den Säuren größer als bei den Estern. Bei längeren Ketten sind sie bei Methyl- und Äthylestern fast gleich.

K. Steiner (Dachau)

Kutzelnigg, A.-Bielefeld, **Über das Auftreten von Interferenzfarben bei elektrolytisch abgeschiedenen dünnen Metallfilmen.** (Metalloberfläche **B 5**, 39, 1953). (2 S.)

Es werden die Bedingungen untersucht, unter denen auch bei elektrolytisch abgeschiedenen dünnen Metallfilmen Interferenzfarben auftreten können.

F. Peters (Hagen)

d) Organische Chemie

Boelhouwer, C., J. Gerkens, Ong Tian Lie und H. I. Watermann-Delft, Holl. **Verschiebung der Doppelbindungen während der Hydrierung ungesättigter Fettsäuremethylester.** (J. Am. Oil. Chem. **30**, 59, 1953). ($2^3/_4$ S.)

Fettsäuremethylester wurden mit einem Nickel-Kieselgurkatalysator bei 180° C hydriert. Als Ausgangsmaterial diente Methyloleat aus Öleinsäure von Teesamenöl, Methylelaidinat aus Teesamenöl, Methylpetroselinat von Petersiliensamenöl und Methyllinolat von Tetrabromstearinsäure. Die Reaktionsprodukte wurden mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung oxydiert und chromatographiert über Silikagel. Die Perkolationslösung wurde in Anteilen mit 0,025 n Natronlauge titriert und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Aus den Kurvengipfeln, die den C-Atomen entsprechen, wird die Wanderung der Doppelbindungen ersichtlich. Die Wanderung erfolgte in allen Fällen entgegen der Richtung der Estergruppe. Die Fettsäureesterhydrierung ist daher wesentlich komplizierter, als gewöhnlich angenommen wird.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Busby, G. W. und D. E. Grosvenor-Cambridge, Mass., Lever Brothers Co., **Reinigung von Glycerin durch Ionenaustausch.** (J. Am. Oil. Chem. Soc. **29**, 318, 1952). (3 S.)

Das als Nebenprodukt der Seifenfabrikation gewonnene Rohglycerin enthält 10% Asche, vorwiegend NaCl. Die Reinigung erfolgt üblicherweise durch Dampfdestillation. Die erste Anlage zur Reinigung des Rohglycerins durch Ionenaustauscher wurde seitens der Lever Brothers Co. in Los Angeles errichtet. Sie arbeitet in vier Stufen mit sieben Türmen, von denen drei Turmpaare Kation- und Anionenaustauscher getrennt und der letzte Turm einen Mischaustauscher enthält. Es werden insgesamt fünf verschiedene Harzaustauscher verwendet. Die Regenerierung der Kationenaustauscher geschieht durch 12%ige H_2SO_4, die Regenerierung der Anionenaustauscher durch 5%ige NaOH. Das erhaltene Glycerin wird in bekannter Weise im Vakuum konzentriert und entspricht den üblichen Anforderungen.

K. Steiner (Dachau)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Morrison, J. A., J. M. Los und L. E. Drain, **Wärmekapazität, integrale Adsorptionswärme und Entropie von auf Titandioxyd adsorbiertem Argon.** (Trans. Far. Soc. **47**, 1023, 1951). (7 S.)

Die Wärmekapazität von Argon, das in drei niedrigen Konzentrationen auf Rutil (TiO_2) adsorbiert war, wurde zwischen 14° und 105° Kermittelt; dabei war das Argon in Gaben von 50 bis 200 cm³ (bei S.T.P.) in das Kalorimeter gegeben worden, so daß Temperaturerhöhungen von 0,5 bis 2° eintraten. Bei Temperaturen bis zu 130° K wurde die Wärmekapazität des adsorbierten Argons aus dem Temperaturkoeffizienten der integralen Adsorptionswärme bestimmt. Zwischen 14° und 25° K scheint die Wärmekapazität offensichtlich die eines dreidimensionalen Oszillators zu sein; bei den höheren Temperaturen jedoch steigt die Wärmekapazität zu Werten an, die viel größer sind, als sie auf Grund eines einfachen Modells der adsorbierten Phase errechnet werden können. Die Nullpunkt-Entropie des adsorbierten Argons wurde bei mehreren Konzentrationen errechnet und war innerhalb der experimentellen Fehler immer Null.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Ewles, J. und C. N. Heap, **Lumineszenz- und Adsorptionsphänomene bei einigen Oxyden und Halogeniden** (Trans. Far. Soc. **48**, 331, 1952). (7 S.)

Es werden Versuche beschrieben, bei denen im Vakuum ausgeheizte sorgfältig gereinigte Proben von SiO_2 und Al_2O_3 durch Destillation von Wasser, Äthyl- und Methylalkohol befeuchtet wurden und dann Lumineszenz zeigten. Wärmebehandlung in reduzierenden Gasen ergab bei diesen Stoffen sowie NaCl, NaBr und KCl einen ähnlichen Effekt. Die spektrale Intensitätsverteilung des Lumineszenzlichtes und des Anregungslichtes wurde gemessen. Die Lumineszenz der Oxyde wird mit Bildung und Adsorption von OH-Gruppen an durch die Behandlung entstandenen aktiven Plätzen in Verbindung gebracht. Bei den Halogeniden wird ähnliches für Halogenwasserstoffmoleküle vermutet.

Fr. Hock (Gießen)

Nordstrand, R. A., W. Kreger und H. E. Ries jr., **Adsorptionsstudien an zwei Silikagelen und an einem Katalysator vom Gel-Typ.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 621, 1951). ($17^1/_4$ S.)

Die Untersuchungen erstrecken sich auf Strukturänderungen, wie sie durch Sintern und Mahlen verursacht werden, bei einem Siliciliumdioxyd-Aerogel, bei einem Siliciumdioxyd-Xerogel und einem Siliciumdioxyd-Aluminiumoxyd-Katalysator, wie er in Perlform bei Krackprozessen Verwendung findet, sowie insbesondere auf die hierbei auftretenden Tieftemperaturen-Stickstoffadsorptions-Isothermen. Erfolgt das Sintern im Vakuum, so hat dies einen entsprechenden Adsorptionsabfall bei allen Drucken beim Xerogel und bei dem Katalysator zur Folge. Das Aerogel verliert offensichtlich seine größeren Poren zuerst. Das Mahlen hat zur Folge, daß bei hohen Drucken an der Isotherme ein Fortsetzungsstück auftritt. Neben den Untersuchungen über die Stickstoffadsorption wurden auch solche über die Adsorption von Ammoniakgas durchgeführt; die Verhältnisse sind hier den oben erläuterten ähnlich.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Mowery, D. F. jr., **Chromatographische Adsorption I. Eine wirksame Ausnutzung von fein gepulverten Adsorbentien. II. Die Trennung von D-Glukose und D-Fruktose.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 5047, 1951). ($1^3/_4$ S.) (II. Teil **73**, 5049, 1951). (3 S.)

Durch starkes Durchblasen von Luft durch eine als Laboratoriumsapparatur dienende chromatographische Säule, die mit feinst gepulverten Adsorbentien (Florex XXX, Florex-Cellite und Cellite) beschickt war, gelingt es, bei Drucken bis zu 200 lb./sq. in. (d. i. amerik. Pfund auf den Quadratzoll) durch Erhöhung der Durchflußschnelligkeit und durch Erreichen einer völligen Auswaschung die quantitative Trennung (chromatographisch) von D-Glukose und D-Fruktose aus ihren Mischungen zu erzielen. Zum Vergleich wurden die früheren theoretischen Kurven von Mayer und Tompkins (1948) herangezogen. — Kristallisierte D-Fruktose konnte in dieser Weise in guter Ausbeute aus Sukrose hergestellt werden, überschlagsmäßig gerechnet können in einer Säule von 1 Fuß Breite und 6 Fuß Länge täglich 10 lb. (mit Florex XXX und 200 lb. Druck) D-Fruktose hergestellt werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Young, D. M.-Dundee, **Die Adsorption von Argon an oktaedrischem Kaliumchlorid.** (Trans. Far. Soc. **48**, 548, 1952). (13 S.)

Bei Anwesenheit von Pb-Ionen oder gewissen Farbstoffen kristallisiert KCl nur mit (111) Flächen. Adsorptionsisothermen von Argon an Kristallen beider Herstellungsarten wurden zwischen 71° und 88° K gemessen. Die Adsorptionswärme als Funktion der Bedeckung war im mittleren Bereich für beide Arten unterschiedlich, was theoretisch plausibel gemacht wird. Es werden die Rechnungen bestätigt, nach denen sich die Adsorption an (111) Flächen erheblich von der an (100) unterscheidet. Die Auswirkung dieses Unterschiedes auf die Messungen an Proben mit verschiedenartigen Flächen wird diskutiert. Die Kurve der Adsorptionswärme an der (100) Fläche wird neu berechnet.

Fr. Hock (Gießen)

Pollard, F. H., J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih, **Analyse anorganischer Verbindungen mittels Papierchromatographie. I. Bewegung der Kationen mit komplexbildenden Lösungsmittelgemischen.** (J. Chem. Soc. Februar **1951**, 466). (4 S.) **II. Analyse von Kationen und Anionen.** (J. Chem. Soc. Februar **1951**, 470) (4 S.) Pollard, F. H., J. F. W. McOmie und H. W. Stevens **III. Ein Schema zur qualitativen Analyse unbekannter Kationen-Mischungen.** (J. Chem. Soc. März **1951**, 771) (3 S.) **IV. Ein weiteres Schema für die qualitative Analyse einer unbekannten Mischung von Kationen.** (J. Chem. Soc. Juli **1951**, 1863) (2 S.). **V. Trennung und Auffindung gewisser seltener Erden.** (J. Chem. Soc. Dezember **1952**, 4730) (5 S.)

I. Es wird das Verhalten von 24 Kationen gegenüber verschiedenen reinen Lösungsmittelgemischen sowie Gemischen mit Zusatz komplexbildender Reagenzien untersucht. Mischungen Butanol-Wasser mit Zusatz von Benzoylaceton, Collodin-Wasser und Dioxan mit Zusatz von Antipyrin eignen sich für ein allgemeines Schema einer qualitativen Analyse (Einzelheiten in Teil II). Über neue Komplexe von Kationen mit Collidin wird berichtet.

II. Es wird die Anwendung von 3 Lösungsmittelgemischen: a) Butanol-Wasser unter Zusatz von Benzoylaceton, b) Kollodin-Wasser, c) Dioxan unter Zusatz von Antipyrin zur qualitativen Bestimmung von 24 Kationen beschrieben. Eine große Zahl von Kationen-Mischungen wird ohne vorherige Gruppentrennung chromatographiert, wobei verschiedene Verfahren angewendet werden: 1-Weg-Chromatographie unter Benutzung von 1—3 Lösungsmitteln, teils einzeln, teils als Mischungen und 2-Weg-Chromatogramme mit 2 oder 3 Lösungsmitteln. Prüfung der Methode an unbekannten Analysenmischungen. — Geeignete Lösungsmittel für die Trennung von Cd und Zn, Th und U sowie K, Ti, V, Mo und Fe werden mitgeteilt. Auf die Abtrennung des Mo von den normalerweise vorkommenden Kationen wird besonders eingegangen. Die R_F-Werte für die Bewegung der Anionen bei Verwendung eines Lösungsmittelgemisches Butanol-Pyridin-Ammoniak werden für Cl', Br', J', ClO_3', BrO_3', JO_3', NO_2', NO_3', AsO_3''', AsO_4''', CO_3'', P_4''', CrO_4'', SCN' und SO_4'' angegeben. Die Trennung gewisser Gruppen dieser Anionen wird beschrieben.

Es wird ein allgemein anwendbares Schema beschrieben, nach dem die qualitative Analyse von Mischungen der Kationen Pb, Ag, Hg, As, Sb, Cr, Mn, Cu, Co, Ni, Bi, Fe, Sn, Sr, Ba, Cd, Zn, Al, Mg, Ca, Na, K ausgeführt wird. Das Verfahren beruht im wesentlichen darauf, daß zunächst mittels eines Lösungsmittels (Butanol-Benzoylaceton) mehrere gleiche Chromatogramme hergestellt werden, auf denen dann jeweils die Kationen gruppenweise nachgewiesen werden.

IV. Das in Teil III beschriebene Schema wird auf die Kationen Ce, Li, Mo, Tl, Ti, U, V und W ausgedehnt. Die R_F-Werte dieser Metalle in Butanol-Benzoylaceton werden mitgeteilt.

V. Die Trennung von (I) Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym und Ytterbium; (II) Yttrium und Lanthan; (III) Yttrium, Lanthan und Cer; (IV) Yttrium, Lanthan und Ytterbium; (V) Yttrium und Erbium von Cer; (VI) Yttrium und Erbium von Lanthan wird in einem vorläufigen Bericht beschrieben. Hierbei wird von der Anwendung einer komplexbildenden beweglichen Phase bei der Papierchromatographie und der Chromatographie mit Zellulosepulver Gebrauch gemacht.

H. Leugering (Mannheim)

Barrer, R. M., N. Mackenzie und D. Macleod, **Die Adsorptionsmethode zur Messung von Oberflächen.** (J. Chem. Soc. May **1952**, 1736). (8 S.)

Die BET-Isotherme für Mehrschichtadsorption wird unter der Annahme zunehmender Flüchtigkeit der oberen Schichten modifiziert. Dadurch wird die übermäßige Adsorption nach BET für höhere relative Drucke eingeschränkt. Es werden eine Anzahl solcher theoretischer Isothermen zusammengestellt und mit experimentellen Kurven der Adsorption von Stickstoff und Ammoniak an Montmorrillonit und Attapulgit verglichen. Die am besten passenden theoretischen Isothermen werden zur Berechnung der zur monomolekularen Bedeckung notwendigen Menge benutzt.

Fr. Hock (Gießen)

Gyani, B. P., **Adsorption von Alkylhalogeniden an Kieselgel.** (J. Ind. Chem. Soc. **29**, 317, 1952). (6 S.)

Die Adsorptionsisothermen von CCl_4, C_3H_7Br, C_3H_7J, C_4H_9Cl, C_4H_9Br bei 35° C wurden gemessen und miteinander verglichen. Die Kurven und ihre Hysteresesschleifen werden im Hinblick auf die Theorie der Kapillarkondensation und die BET-Theorie diskutiert.

Fr. Hock (Gießen)

Halsey, jr. G. D.-Harvard-University, **Eine neue die spez. Oberfläche berücksichtigende Mehrfachschichten-Isotherme.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2693, 1951). (3 S.)

Unter Benutzung des Londonschen Gesetzes für die die Mehrfachschichtenadsorption bewirkenden Dispersionskräfte und unter Annahme verschiedener exponentieller Verteilungsfunktionen werden kooperative Mehrfachschichten-Isothermen berechnet. Die einzelnen Iso-

thermen werden für verschiedene Belegungsdichten miteinander verglichen. Unter gewissen Umständen liefern sie mit der Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme (BET) vergleichbare Oberflächenwerte. Anderseits ermöglichen sie die Deutung gewisser Abweichungen von der BET-Isotherme.

H. Leugering (Mannheim)

Foster, A. G., **Sorptionhysteresis; III Die Rolle des zylindrischen Meniskuseffektes.** (J. Chem. Soc. May **1952**, 1806). ($6^1/_2$ S.)

Die korrekte Formulierung der Gleichungen des zylindrischen Meniskuseffekts werden an Hand der bisherigen Theorien diskutiert und kritisch untersucht. Es wird die Theorie von Cohan (1944) btr. des Punktes des Hysteresis-Beginns (Hysteresis inception), nach der der zylindrische Meniskuseffekt einen Mechanismus zur Porenfüllung verschafft, mit der Theorie des Verfassers, die sich auf offene Poren und eine Vielschichten-Adsorption bezieht, kombiniert. Es ist anzunehmen, daß Hysteresis nur eintritt, wenn die Kelvin-Potentialkurve, nach der der Dampfdruck zur Kurvatur einer Flüssigkeitsoberfläche in Beziehung gebracht wird, die Kurve der totalen freien Energie schneidet, bevor das Minimum erreicht ist. Wenn die Adsorptionswärme der ersten Schicht viel größer als die der nachfolgenden Schichten und der Porenradius und die Zahl der adsorbierten Schichten groß ist, kann Hysteresis vorausgesagt werden, wenn das Produkt $V\gamma/RT\sigma$ für die adsorbierte Flüssigkeit über eins hinausgeht; in dieser Formel bedeutet V das molare Volumen, γ die Oberflächentension, und σ den molekularen Durchmesser. Deshalb muß Hysteresis für die meisten Flüssigkeiten bei großen Poren auftreten, da das Produkt zwischen eins und zwei liegt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Burma, D. P., **R_f-Werte und der Abstand des Ausgangspunktes vom Lösungsmittelspiegel bei der Filterpapier-Chromatographie.** (J. Indian Chem. Soc. **28**, 631, 1951). (7 S.)

Bei der Untersuchung der R_f-Werte von Aminosäuren wurde sowohl bei der Deszendenz- wie auch bei der Aszendenz-Papier-Chromatographie festgestellt, daß diese Werte in dem Maße kleiner werden, wie sich der Abstand zwischen dem Punkt, an den sie eingesetzt werden, und dem Lösungsmittelspiegel vergrößert. Hierfür ist eine Veränderung in der Zusammensetzung des Lösungsmittels verantwortlich zu machen, die durch die Adsorption von Wasser durch die Filterpapierzellulose eintritt. Besonders bei langsam saugenden Aminosäuren sind diese Anomalien bei großen Abständen festzustellen. Auch zeigen z. B. Isopropylalkohol, Pyridin und Amylalkohol als Lösungsmittel größere Änderungen der R_f-Werte als Phenol.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Oberflächeneigenschaften

La Mer, V. K. und R. Gruen - New-York, **Eine direkte Prüfung der Kelvinschen Beziehung zwischen Dampfdruck und Krümmungsradius.** (Trans. Far. Soc. **48**, 410, 1952). (6 S.)

Da Druckmessungen in Kapillaren starke Abweichungen untereinander und von der Theorie ergeben hatten, ließen die Verfasser Tröpfchen eines monodispersen Aerosols von schwerflüchtigem Dioctylphthalat über einer Lösung der gleichen Substanz in Toluol durch Aufnahme von Toluoldampf wachsen, bis das sich sehr schnell einstellende Gleichgewicht erreicht war. Die aus der Lichtstreuung gemessene Größenzunahme der Tröpfchen ergab deren Zusammensetzung, die von der Grundlösung abwich. Aus der Bestimmung der Partialdrucke des Toluols für die verschiedenen Konzentrationen folgte eine sehr gute Bestätigung der Kelvinschen Gleichung.

Fr. Hock (Gießen)

Schenkel, W. und U. W. Schmidt, - Stuttgart, **Stand der Normung der technischen Oberflächen.** (Metalloberfläche **A 7**, 1, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Behandelt werden die jetzt geltenden DIN-Blätter 4760—4762 „Technische Oberflächen". Die Oberflächenmaße werden ausführlich erklärt und den außerdeutschen Festlegungen gegenübergestellt. Außerdem wird die zeichnerische Darstellung der Rauhigkeit und die Zuordnung der Rauhtiefe und des Traganteils zu den Bearbeitungsverfahren besprochen.

F. Peters (Hagen)

Rammler, E. u. E. Glöckner-Freiberg, **Neuerungen in der Auswertung von Körnungsanalysen im Körnungsnetz nach Rosin-Rammler-Bennett.** (Die Technik **7**, 555, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Die besprochenen Neuerungen am Körnungsnetz nach Rosin-Rammler-Bennett ermöglichen es, die integralen Kennwerte für die mittlere Korngröße und die spez. Oberfläche der Gekörne ohne wesentlichen Rechenaufwand mittels Randmaßstäben zu entnehmen.

F. Peters (Hagen)

Schmidt, W.-Stuttgart, **Oberflächenmessung mit Tastschnittgeräten.** (Metalloberfläche **A 7**, 33, 1953). (6 S.)

Über die Probleme der Tastschnittgeräte und des Profilausschnittes wird eine Übersicht gegeben. An Hand einer Anzahl von Geräten, die heute zur Verfügung stehen, werden die verschiedenen Bauformen gezeigt. Es kommt sehr darauf an, was gemessen werden soll, und vor allem, welchem Zweck die Geräte dienen sollen. Im einzelnen werden besprochen: Der Oberflächenindikator nach Hallendorf, der Oberflächenindikator nach Woxen, das Oberflächenprüfgerät nach Forster, der Rauhtiefenmesser Leitz, die Talysurf-Geräte, der Brush-Surface-Analyzer, das Profilometer der Firma Physicists-Research-Co. USA, das Mikrogeometer der Fa. Hahn & Kolb, Sttg. u. das elektronische Rauhigkeitsmeßgerät der Fa. Philips. — Nachdem die neue DIN-Norm vorliegt, können die Größen der DIN 4762 jetzt auch gemessen werden.

F. Peters (Hagen)

Mayer, W.-Bochum, **Das graphische Mischen von Kornverteilungs- und Verteilungszahlenkurven.** (Glückauf **89**, 173, 1953). ($2^1/_2$ S.)

Zur Bestimmung von Mischungskurven aus 2 oder mehreren Kornverteilungskurven wird ein sehr einfaches graphisches Verfahren angegeben. Dieses ersetzt die bisherige Berechnung. Es ist unentbehrlich beim Mischen von Summenverteilungskurven, deren Kornstufen nicht übereinstimmen. Auch die Trompschen Verteilungszahlenkurven lassen sich auf dieselbe Weise graphisch mischen. Jedoch müssen hierbei die Körnungsanteile in jeder Wichtestufe bekannt sein.

F. Peters (Hagen)

Kießkalt, S.-Aachen, **Neue Erkenntnisse über Kornverteilungsnetze und Oberflächentafeln.** (Z. VDI **94** 1137, 1952). (4 S.)

Die Verteilung der Korngrößenanteile in Stäuben wird im allgemeinen als sog. Rosin-Rammler-Sperling-Gerade (R.R.S.-Gerade) in das Körnungsnetz nach Rosin-Rammler eingetragen. Dieses Verfahren

ist erweitert worden, und es ist möglich, von der Geraden abweichende Kennlinien von Ausfallkörnungen, „klassierten" Körnungen und Körnungen mit Gleichkornsprung verfahrenstechnisch zu deuten.

F. Peters (Hagen)

Scott, G. V. und W. E. Thompson-Jersey City, Colgate-Palmolive-Peet Co., **Die Messung der Schaumkonsistenz.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 386, 1952). ($5^1/_3$ S.)

Die Schäume von Waschmittellösungen weisen hinsichtlich ihrer Viskosität und Konsistenz erhebliche Unterschiede auf. Es werden ein Schaum-Mobilometer und ein Schaum-Konsistometer beschrieben, welche die Messung dieser Eigenschaften ermöglichen. Durch Zugabe anorganischer Salze zur Seifenlösung wird eine Erniedrigung der Schaumkonsistenz erzielt. Es gibt für diese Konsistenz eine kritische Temperatur. Durch Temperatursteigerung kann die Schaumkonsistenz erniedrigt werden. Die gewonnenen Ergebnisse lassen eine Beziehung zwischen Schaumkonsistenz und Ausflußgeschwindigkeit sowie Viskosität derartiger schaumbildender Systeme erkennen. Sind die Schäume beständig, so sind die Ausflußgeschwindigkeiten klein und die Oberflächenviskosität groß. Da gerade die Schäume synthetischer Waschmittel dieses Merkmal besonders zeigen, so wird dies auf die Anwesenheit polarer organischer Verbindungen (Fettsäuren und Fettalkohole) zurückgeführt, welche an den Grenzflächen Flüssigkeit-Luft adsorbiert werden.

K. Steiner (Dachau)

d) Heterogene Katalyse

Singleton, J. H., E. R. Roberts und E. R. S. Winter, **Die Reaktion zwischen Deuterium und Ammoniak an evaporierten Metallkatalysatoren.** (Trans. Far. Soc. **47**, 1318, 1951). ($13^1/_2$ S.)

Die Aktivierungsenergien bei der Austauschreaktion zwischen Deuterium und Ammoniak unter Berücksichtigung des Druckes der beiden Gase wurden an evaporierten Filmen von Eisen, Wolfram und Nickel über 500° K ermittelt; Fe 21,0; 20,9; 19,1. W 16,0; 16,4; 15,4; 11,7. Ni 14,8; 14,7; 16,1; 15,0. Eisen- und Nickel-Katalysatoren können nach einer Sinterung sehr lange benützt werden, ohne daß ihre Aktivität sich verringert. Die Aktivität des Wolframs kann durch Erhitzen bis zu 700° K im Vakuum oder in Gegenwart der beiden Reaktionsgase erhöht werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Kemball, Ch.-Cambridge, **Die Reaktion zwischen Ammoniak und Deuterium an verdampften Nickelkatalysatoren.** (Trans. Far. Soc. **48**, 254, 1952). ($4^1/_2$ S.)

Das primär erzeugte Produkt war NH_2D; erst im weiteren Verlauf der Einwirkung wurden aufeinander folgend andere Deutero-Ammoniak-Verbindungen festgestellt. Die Adsorption des Ammoniaks, die in weniger als einer Minute vollkommen war ($6{,}2 \times 10^{18}$ Moleküle auf 100 mg Nickel bei 0,07 mm), war nur wenig schwächer als die des Deuteriums bei gleichen Bedingungen. Bei der mittels eines Massenspektrometers verfolgten eigentlichen Austauschreaktion wurde die Aktivierungsenergie mit 8,7 kcal pro Mol ermittelt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Kölbel, H. und Fr. Engelhardt-Homberg/Niederrhein, **Kohlenwasserstoff aus Kohlenoxyd und Wasser.** (Angew. Chemie **64**, 54, 1952). ($4^1/_2$ S.)

Die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserdampf wurde experimentell bei 150—400°, normalem Druck und auch höheren Drucken unter Verwendung von Eisenkatalysatoren untersucht. Bei einem Verhältnis von 1:3 für Wasser und Kohlenoxyd tritt stärkere Bildung von Kohlenwasserstoffen, bei einem Verhältnis von 1:2 und hohen Drucken (um 100 atm.) erhebliche Bildung von Alkoholen ein. Mit Mischungen von reinem Kohlenoxyd und Wasser wurde bei 210—220° eine Umwandlung von 95—98% erzielt, wobei allerdings die Ausbeute an Methan nur 2,5 bis 6% der Kohlenwasserstoffausbeute betrug; die Alkoholausbeute war bis 10 atm. nur klein, erhöhte sich jedoch bei höheren Drucken auf 29,5%. Die Methanbildung kann einerseits durch Kobalt- und Nickel-Katalysatoren erhöht, durch Zugabe von Alkalisalz zum Katalysator erniedrigt werden. Die Aufrechterhaltung des optimalen Kohlenoxyd-Wasser-Verhältnisses hat zur Folge, daß die Wirksamkeit des Katalysators mit über 90% über 1000 Stunden erhalten bleiben kann.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Shultz, J. F., B. Seligman, J. Lecky und R. B. Anderson, Bruceton, Pennsylvania, USA, **Untersuchungen über die Fischer-Tropsch-Synthese XII. Änderung der Zusammensetzung nitrierter Eisen-Katalysatoren während der Synthese.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 637, 1952) ($3^1/_2$ S.)

Die Veränderungen der Zusammensetzung nitrierter Eisenkatalysatoren während ihrer Verwendung zur Fischer-Tropsch-Synthese bei Drucken von 7,8 Atm. und 21,4 Atm. wurden untersucht. Die ε-Nitride werden langsam in ε-Carbonitride verwandelt. Hierbei ist die Geschwindigkeit der Verdrängung von Stickstoff durch Kohlenstoff bei 21,4 Atm. etwas größer als bei 7,8 Atm. Bei dem niedrigeren Druck vollzieht sich die Oxydation und Ablagerung von elementarem Kohlenstoff mit sehr geringer Geschwindigkeit, während diese Reaktionen bei 21,4 Atm. bei einigen Katalysatoren beträchtlich schneller verlaufen. Bei dem höheren Druck scheint die Art des Promoters bestimmend zu sein für die Geschwindigkeit der Oxydation und Abscheidung von freiem Kohlenstoff. Wenn gebrauchte nitrierte Katalysatoren mit Wasserstoff behandelt werden, wird der Stickstoff meist völlig entfernt, während sich der Kohlenstoffgehalt nicht wesentlich ändert. Ein Teil des Kohlenstoffs tritt entweder als Hägg-Carbid oder als Zementit auf, je nach der Temperatur der Behandlung mit Wasserstoff.

F. Peters (Hagen)

Nielsen, A. und H. Bohlbro, **Untersuchungen über die Oberflächeneigenschaften reduzierter Eisenkatalysatoren für die Ammoniak-Synthese und Zusammenhang zwischen Kristallgröße und Aktivität bei hohen Umsetzungen unter hohem Druck.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 963, 1952). (3 S.)

Ammoniak-Katalysatoren mit dreifachem Promotor K_2O-CaO-Al_2O_3 wurden durch Adsorptionsmessungen auf Oberflächengröße (ca. 7 m^2/g) untersucht, und die Adsorptionsdaten wurden mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung und Messungen der Umsetzung bei hohem Druck verglichen. Die aus der Linienverbreiterung der Röntgendiagramme bestimmten Kristallitgrößen der kubisch gedachten Kristallite — 360 Å stimmten befriedigend mit den aus der Tieftemperatur-Adsorption von N_2 und Ar ermittelten Oberflächengrößen überein. Der aktivere Katalysator hat die kleinere Oberfläche und die geringere Chemisorption von CO bei — 78°. Weiterhin wurde für den adsorbierten Stickstoff eine Phasenumwandlung erster Ordnung bei den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs gefunden und die Adsorptionswärme bestimmt.

F. Peters (Hagen)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Klevens, H. B.-Univ. St. Paul, Minnesota, **Struktur und Anhäufung von oberflächenaktiven Stoffen in verdünnten Lösungen.** (J. Am. Oil Chem. **30**, 74, 1953). ($6^1/_4$ S.)

Die kritische Mizellkonzentration (CMC) oberflächenaktiver Stoffe hängt von der Kettenlänge ab. Alle gesättigten geraden Ketten mit gleicher Ionenlänge haben annähernd die gleiche CMC. Diese wird in Molen pro Liter gemessen. Sie hängt nur von der Länge der kolloiden Elektrolytkette ab. Die Einführung von Doppelbindungen verursacht eine schwache aber deutliche Zunahme der CMC, während Substitutionen an den Polen der Kette größere Zunahmen der CMC bedingen. Zahlreiche Beispiele durch Substitutionen in der hydrophilen und hydrophoben Gruppe werden aufgeführt. Die verschiedenen Möglichkeiten der mizellaren Struktur werden erörtert. Z. Zt. läßt sich aber noch kein abschließendes Ergebnis mitteilen. — Die Messung der CMC wurde durch Farbtitration, Refraktion oder konduktometrische Messung erhalten. Die CMC nimmt logarithmisch ab mit der Zunahme der Zahl der C-Atome. Für verschiedene kationische und anionische CMC wurde folgende Gleichung aufgestellt: $\log CMC = A - BN$, worin N die Zahl der C-Atome in der Kette, B eine empirische Konstante (= etwa log 2) und A eine Konstante für Temperatur und homologe Serie bedeuten.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Cockbain, E. G., **Die Aggregation von Ölteilchen in Emulsionen.** (Trans. Far. Soc. **48**, 185, 1952). ($10^1/_2$ S.)

In seifenstabilisierten Emulsionen von Paraffinkohlenwasserstoffen oder Benzol in Wasser wurde die Koagulation als Funktion der Konzentration verschiedener Seifen untersucht. Die Dicke der „Rahmschicht" diente als Maß für die Aggregation. Diese begann in der Nähe der kritischen mizellaren Konzentration. Vor allem bei Benzolemulsionen mit Seifen unverzweigter Kohlenwasserstoffketten als Stabilisatoren entsteht bei höherer Seifenkonzentration nach einem Maximum ein deutliches Minimum, dem wieder ein starker Anstieg folgt. Dieses Verhalten wird durch Mehrschichtadsorption erklärt. Bei Überschreitung der monomolekularen Bedeckung werden Moleküle mit ihren Kohlenwasserstoffketten zum Wasser hin orientiert angelagert, wodurch die Tropfen hydrophob werden und koagulieren. Bei weiter steigender Konzentration werden Mizellen adsorbiert und die Aggregation nimmt ab, bis die Tröpfchen durch sie verbindende lamellare Mizellen zusammenwachsen. Zusätze von aliphatischen Alkoholen oder anorganischen Salzen verringern die zur Koagulation erforderliche Seifenkonzentration. Die Salze verhindern die Peptisation.

Fr. Hock (Gießen)

Kumar, R. und A. K. Bhattacharya, **Die Koagulation von Solen: Änderung der Koagulationszeit entsprechend der Elektrolytkonzentration. Weitere Studien mit Arsentrisulfid.** (J. Indian Chem. Soc. **28**, 638, 1951). ($6^1/_2$ S.)

In Fortführung einer früheren Arbeit der gleichen Verfasser (J. Indian Chem. Soc. **28**, 179—184, 1951), durch die für die Beziehung zwischen Elektrolytkonzentration und Koagulationszeit (dort Alkalisalze sowie Barium- und Aluminiumchlorid als Elektrolyt und Arsentrisulfid als Sol) die Gleichung $c = a + b\,(l/t)$ gefunden wurde (c = Konzentration des koagulierenden Elektrolyten, t = Koagulationszeit und a sowie b Konstanten, und zwar: a die Maximalkonzentration des Elektrolyten, die zugesetzt werden kann, ohne daß Koagulation erfolgt, b die Konzentration, die über a hinaus nötig ist, um in der Zeiteinheit Koagulation zu verursachen), wurden nun die Verhältnisse, ebenfalls für ein durch Reaktion zwischen Arsentrioxyd und Schwefelwasserstoff in sehr verdünnter wäßriger Lösung gewonnenes Hydrosol, bei Verwendung von Magnesium-, Calcium-, Cadmium-, Mangan- und Chromchloriden, Strontium- und Urandioxydnitraten sowie Zink-, Thorium- und Ceriumsulfaten als Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen der beiden Komponenten untersucht. Die Kurven der Elektrolytkonzentrationen bzw. der reziproken Koagulationszeiten sind entweder hyperbelartig oder aus zwei gradlinigen Segmenten zusammengesetzt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Typische Eigenschaften

Barve, P. M. und A. K. Jambotkar, **Wechselseitige Koagulation kolloider Lösungen. Wechselwirkung zwischen kolloidem Antimonsulfid und kolloidem Eisenhydroxyd und dem Gleichgewichts-Dialysat des kolloiden Eisenhydroxyds.** (J. Indian Chem. Soc. **28**, 453, 1951). (12 S.)

Die an sich bekannte koagulierende Kraft des kolloiden Eisenhydroxyds muß sowohl den kolloiden Partikelchen als auch den intermizellar eingelagerten Elektrolyten zugeschrieben werden. Entfernt man die Elektrolyte durch Dialyse, so sind, um die gleiche Menge Antimonsulfid auszufällen, mehr Eisenhydroxydteilchen in kolloider Form nötig; es wird angenommen, daß die kolloiden Partikelchen als polyvalente Kationen wirken.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Hauser, E. A., Cambridge, Mass., **Moderne kolloidchemische Auffassungen über die Koagulation.** (J. phys. Coll. Chem. **55**, 605, 1951). ($6^1/_2$ S.)

An Hand von 13 Literaturhinweisen wird ein Rückblick über die Entwicklung der Vorstellungen, die man sich von dem Vorgang des Koagulierens bis zur Gegenwart gemacht hat, gegeben.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Tiedt, J. und E. V. Truter-Leeds, Universität, **Das Verhalten des Wollfetts und seiner Bestandteile in Wasser-in-Öl-Emulsionen.** (J. Appl. Chem. **11**, 633, 1952). (6 S.)

Es wurde durch Versuche festgestellt, daß die Ester des Wollfetts kein eigenes Emulgiervermögen aufweisen und daß das Wasseraufnahmevermögen von Wasser-in-Öl-Emulsionen auf den Gehalt des Wollfetts an freien Alkoholen zurückzuführen ist. Das größte Emulgiervermögen weisen die Glieder der α-β-Glykolreihe auf. Eine Abnahme des Emulgiervermögens tritt bei Isocholesterin auf, wenn dieses mit seinen Estern oder mit anderen oberflächenaktiven Stoffen vermengt wird. Es sollte daher aus allen Präparaten entfernt werden, die gute Emulgiermittel sein sollen. Das Emulgiervermögen des Wollfetts, nicht aber die Stabilität der Emulsionen, ist zu einem geringeren Teile auch auf die Anwesenheit freier Säuren zurückzuführen. Die verstärkende Wirkung der Ester des Cholesterins und des Octadecanols auf diese Alkohole ist auf eine zusätzliche Versteifung der Grenzflächen zurückzuführen. Diese ist teils auf Assoziation der Alkohol-Ester-Paare, teils auf Adhäsion zwischen den Kohlenwasserstoffketten zurückzuführen, deren Effekt mit der Länge der Säurekette im Ester exponentiell ansteigt.

K. Steiner (Dachau)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Batzer, H. und H. Grunewald-Freiburg i. Br., **Über Gerbung mit polymerisationsfähigen Substanzen. VII. Mitt. über Leder und Gerbstoffe.** (Makromolekulare Chem. **9**, 116, 1953). (32 S.)

Es werden monomere Vinyl- und Acryl-Verbindungen innerhalb der tierischen Haut polymerisiert. Bei geeigneter Auswahl der polymerisationsfähigen Komponenten werden lederartige Produkte erhalten, in denen die entwickelten Mischpolymerisate die Aufgabe von Gerbstoffen übernehmen. Nur solche Polymerisate ergeben derartige „Polymerisatleder", die als eine Komponente innere Weichmacher im Sinne der Kunststoffchemie aufweisen. — Die erhaltenen Leder zeigen wesentliche Kriterien einer Gerbung, wie verminderte Quellbarkeit in Wasser, erhöhten Widerstand gegen Fäulnis und hydrolytischen Abbau, Unauswaschbarkeit des Gerbstoffes; sie werden in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Ledern üblicher Gerbarten verglichen. — Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Arbeitshypothese diskutiert, daß alle diejenigen Stoffe Haut in Leder überführen können, die in der Lage sind, die Haut zu dehydratisieren und weichzumachen.

H. Grunewald (Klingenberg)

Pariaud, J. Ch. und J. Ferrier-Lyon, **Viskosereyon — Physikalisch-chemische Rolle der Fällbäder.** (Rec. Trav. Chim. **72**, 218, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Die Vorgänge bei der Ausfällung der Zellulose aus dem Xanthogenat mittels des H_2SO_4, $ZnSO_4$ und Na_2SO_4 enthaltenden Fällbades werden in einem Modellversuch studiert. Ein aus Xanthat (Spinnlösung) bestehender Zylinder wird in das Fällbad verbracht und die Dicke des sich bildenden Zelluloseringes bestimmt. Dieser wird als ein Maß der Menge der eingedrungenen Ionen bzw. der Diffusionsgeschwindigkeit betrachtet. Die H_2SO_4-Konzentration bewegte sich bei den Versuchen zwischen 2,5 und 20%, diejenige des Na_2SO_4 zwischen 0 und 30%, während die des $ZnSO_4$ stets 1% betrug. Die Messungen erfolgten sowohl bei 25° C wie bei 45° C. Die Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit zunehmendem Gehalt an freier H_2SO_4 (sofern Na_2SO_4 zugegen ist, andernfalls sinkt sie) und fällt mit wachsendem Gehalt an Na_2SO_4 (bei 25° C). Das Salz Na_2SO_4 dürfte andererseits durch seinen Beitrag zur Erhöhung des osmotischen Gesamtdruckes die Diffusion beschleunigen, so daß bei 45° C für gewisse Konzentrationen gefundene maximale Diffusionsgeschwindigkeitswerte erklärlich werden. Wie zu erwarten, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Mack C. P.-New York, Advance Solvents & Chemical Corporation, **Theorie und Praxis der Stabilisierung von Vinylverbindungen.** (Kunststoffe **43**, 94, 1953). (10 S.)

Die Instabilität der Vinylverbindungen ist auf verschiedene Abbaumechanismen zurückzuführen. Primär erfolgt eine HCl-Abspaltung, die in Gegenwart von Sauerstoff mit der Zeit eine Beschleunigung erfährt, welche durch HCl autokatalysiert wird. Es entsteht in der Folge ein konjugiertes Polyen-System, das zur Oxydation neigt. Ähnlich wie bei der Oxydation ungesättigter Fette, besonders solcher mit konjugierten Doppelbindungen, kommt es zur Bildung von Carbonylgruppen und wahrscheinlich zu einer Vernetzungsreaktion über funktionelle Anlagerungsstellen. Bei diesem Wärmeabbau herrscht die HCl-Abspaltung vor unter beträchtlicher Verfärbung, jedoch nur geringem Abfall der mechanischen Werte. Bei Lichteinwirkung ist die Zersetzung durch Oxydation vorherrschend unter Minderung der Festigkeit und Biegsamkeit und fortschreitender Versprödung. Weiter wird über die derzeit in den USA verwendeten oder vorgeschlagenen Stabilisatoren und deren Eigenschaften berichtet. An Hand von Diagrammen und Farbtafeln wird besonders über organische Zinnverbindungen enthaltende Stabilisatoren berichtet. Neben diesen stehen Pb-, Ca-, Sr-, Ba-, Cd-, Zn- und Alkaliverbindungen, organische Epoxyde sowie Chelat- oder Komplexverbindungen in Verwendung. Durch Kombinationen wird die Wirkung erhöht und es werden spezielle Effekte erzielt.

K. Steiner (Dachau)

d) Elastomere und Weichmacher

Howerton, W. W., T. J. Dietz, A. D. Snyder und G. E. Alden-Philadelphia, Penna. und Akron, Ohio, **Produktion von Lactropren EV im halbtechnischen Maßstab.** (Rubber Age, Dezember **1952**, 353). ($9^1/_2$ S.)

Lactopren EV, ein Mischpolymerisat aus 97% Akrylsäureäthylester und 3% Chloräthylvinyläther, ist ein kautschukelastisches, vulkanisierbares Produkt für spezielle Anwendungsgebiete, wo hohe Temperatur-, Licht-, Sauerstoff-, Ozon- bzw. Ölbeständigkeit verlangt werden. Verff. beschreiben die Emulsionspolymerisation in halbtechnischem Maßstab (im 300-l-Reaktionsgefäß), die Eigenschaften des Rohprodukts, die Verarbeitung, Vulkanisation und die Anwendung der Vulkanisate.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Morton, A. A.-Cambridge, Mass., **Alfin-Kautschuke. Ein neuer Polymerisattyp.** (Rubber Age **72** 1953, 473). ($3^1/_2$ S.)

Verf. gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung, Verarbeitung und gummitechnischen Eigenschaften eines neuen Kautschuktyps. Butadien und Mischungen aus Butadien und Styrol werden durch „Alfin"-Katalysatoren [Mischung aus Natriumisopropylat (Alkoholat), Allyl-Natrium (Ole*fin*) und NaCl] mit außerordentlich hoher Geschwindigkeit zu hochmolekularen, nichtvernetzten Produkten (Molekulargewicht 7000000 und mehr) mit ca. 70—80% (und mehr) 1,4-Addition polymerisiert. Diese Produkte werden mit Kaltkautschuk und Natriumkautschuk verglichen. Als Arbeitshypothese wird eine durch spezifische Oberflächenaktivität des Katalysatorsystems ausgelöste Polymerisation angenommen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kraay, G. M. und M. V. van den Tempel-Delft, Forschungsabteilung der Rubber-Stichting, **Gelieren von Hevea-Latex mit Zinkverbindungen.** (Schweizer Archiv **11**, 362, 1952). (6 S.)

Die Löslichkeit von Zinkoxyd in ammoniakalischem Hevea-Latex kann durch Ammonsalze gesteigert werden, wobei Zink-Ammoniumkomplexe entstehen, die an sich noch kein Koagulationsvermögen aufweisen. Beim Erhitzen werden Zinkionen abgespalten, die mit den adsorbierten Seifen der Kautschukkügelchen reagieren und unlösliche Zinkseifen bilden, welche alle Kautschukteilchen in Form eines Gels binden. Ersetzt man die adsorbierten höheren Fettsäuren z. B. durch Igepon T, das keine unlösliche Zinkseife bildet, so geliert der Latex selbst bei Erhitzung mit Zinkoxyd und Ammoniumchlorid auf 70° nicht, wohl aber, wenn man das

Igepon T wieder durch Ammoniumoleat ersetzt. Je nach der Konzentration der bei Raumtemperatur freien Zinkionen, der Menge und Art der höheren Fettsäuren der Latexteilchen kann eine Verdickung oder sogar eine Gelierung bei Raumtemperatur eintreten.

K. Steiner (Dachau)

Lepetit, F.-Inst. Français du Caoutchouc, **Die Verwendung von Öl in Latexmischungen.** (Rev. gen. Caoutchouc **29**, 803, 1952). (3 S.)

Die Plastifizierung von Latexmischungen mit Vaselinöl läßt sich mit Hilfe neuartiger Emulgatoren wie Emulsifiant V.P., LubrolMO, Emulphor A oder Cemulsol 105 erleichtern. Hierbei wird ein Gemisch von Vaselinöl und Emulgator im Verhältnis 10:1 dem Latex unter Rühren einverleibt; nach Homogenisierung des Gemisches werden die übrigen Bestandteile zugesetzt. Zur Erhöhung der Stabilität der Mischung kann man dem Latex vorher einen nicht ionisierten Stabilisator, wie z. B. 0,05—0,2% Vulcastab, hinzufügen. Es werden einige Anwendungsbeispiele angeführt.

K. Steiner (Dachau)

Heinisch, K. F.-Bogor, Java, Inst. für Kautschukforschung, **Verunreinigungen im Rohkautschuk.** (Gummi und Asbest **5**, 405, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Im Naturkautschuk findet man anorganische und organische Verunreinigungen, die während des Zapfens, beim Einsammeln, auf dem Transport, durch unreines Verdünnungswasser oder durch unsachgemäße Verpackung in den Latex gelangt sind und bei der Koagulation mit eingeschlossen wurden. Zwischen Qualität und Gehalt an Verunreinigungen besteht ein gewisser Zusammenhang. Es wird vorgeschlagen, alle Verunreinigungen, die bei der Filtration durch ein Filtersieb mit 325 Maschen (per inch) zurückgehalten werden, als schädlich anzusehen. Zur Bestimmung der Verunreinigungen dienen Aschenbestimmung, Auswaschen, Straining (= Durchseihen) und, am besten, Auflösen unter Zusatz von Sauerstoffträgern, Oxydationskatalysatoren oder anderen die Viskosität erniedrigenden Stoffen (Elektrolyten, polaren organischen Verbindungen). Die Probeentnahme wird genau beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

Sweitzer, C.W.-New York, Columbian Carbon Co. **Die Funktion der Hitze bei der Verstärkung von Kautschuk durch Ruß.** (Rubber Age **36**, 55, 1952). (8 S.)

Bei der Bildung des Kautschuk-Ruß-Gels spielen bekanntlich Teilchengröße und daher Oberfläche eine viel größere Rolle als Struktur, p_H-Wert und dergl. Die Gelbildung wird durch erhöhtes Molgewicht der Polymeren und vor allem durch die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen gesteigert. Besonders wird die Bildung des Kohlenstoff-Kautschuk-Gels durch Hitze gefördert, was auf die intensivere Kautschuk-Kohlenstoff-Bindung zurückzuführen ist. Das Zurückdrängen der Gelierungsreaktion im Rohkautschuk durch Ruß läßt die Annahme zu, daß eine der Ursachen bei der Bildung des Gels in der Hitze auf die selektive Adsorption oxydativer Zwischenprodukte durch den Ruß zurückzuführen ist. Der höhere Gehalt des Gels an Kohlenstoff bringt, wie die Messung des Modulus ergibt, eine erhöhte Steifheit mit sich. Das Ausmaß dieser Versteifung kann nach den üblichen Verfahren bestimmt werden. Da an dieser Versteifung mit Ausnahme von Sauerstoff kein etwaige Brücken bildender Bestandteil beteiligt ist, muß man annehmen, daß dem Ruß enthaltenden Gel beim Verstärken von Natur- und anderen Kautschuken die wichtigste Rolle zukommt.

K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Hoppe, P.-Leverkusen, **Leichtstoffe und Leichtstoffanwendung.** (Kunststoffe **42**, 450, 1952). (10 S.)

Überblick über den Stand der Technik auf dem Gebiet der Schaumstoffe auf Kunststoffbasis (Forderungen der Technik hinsichtlich mechanischer und physikalischer Eigenschaften und Wirtschaftlichkeit der Herstellung). Besprechung der Verwendung der Schaumstoffe in reiner Form (als Isolierstoff und als tragfähiger Leichtstoff) bzw. in Verbindung mit anderen Werkstoffen (Leichtstoff-Verbundbauweise und deren technische Ausführung). Die Leichtstofferzeugung und -verarbeitung gewinnen laufend an Bedeutung.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Staudinger, H. und M. Häberle-Freiburg i. Br., **Über Polyvinylchloride.** (370. Mitt. über makromolekulare Verbindungen.) (Makromol. Chem. **9**, 35, 1952). (17 S.)

Es wird gezeigt, daß Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran weitgehend molekular gelöst ist, wogegen — in Übereinstimmung mit Befunden von Doty und Mitarbeitern — im Dioxan Assoziate vorliegen. Unter Sauerstoffausschluß konnte Polyvinylchlorid in Tetrachloräthan bei nur geringfügigem Abbau polymeranalog chloriert werden. Durch Fraktionierung von Polyvinylchloriden verschiedener Herkunft konnte gezeigt werden, daß in einem Falle Proportionalität, im anderen Falle eine funktionelle Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem Polymerisationsgrad vorlag; für diesen Befund werden verschiedenartige Bauprinzipien der untersuchten Polyvinylchloride verantwortlich gemacht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Hopff, H.-Ludwigshafen/Rh., **Über den thermischen Abbau makromolekularer Verbindungen.** (Kunststoffe **42**, 423, 1952). (3 S.)

Verf. untersuchte qualitativ die beim thermischen Abbau von Polyäthylen, Polyisobutylen, Polystyrol, Vinylharzen (Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetat und Polyvinylkarbazol), Akrylharzen (Polyakrylsäuremethyl- bzw. -äthylester, Polyvinyläther und Polyakrylnitril), Polykondensaten, Perlon, Nylon, Phenoplaste und Harnstoffharze) und Acetylzellulose entstehenden Spaltprodukte.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Staudinger, H. und M. Häberle-Freiburg i. Br., **Über Polyvinylacetylacetate.** (371. Mitt. über makromolekulare Verbindungen). (Makromol. Chem. **9**, 52, 1952). ($23^1/_2$ S.)

Die durch Einwirkung von Diketen auf Polyvinylalkohole erhaltenen Polyvinylacetylacetate zeigen die Reaktionen des monomeren Acetessigsäureäthylesters. Die Umsetzungen mit Phenylhydrazin, Anilin, Semikarbazid u. a. in Tetrahydrofuranlösung verlaufen unvollständig wegen Ausscheidung unlöslicher Reaktionsprodukte. Dagegen ist die Umsetzung des Polyvinylacetylacetats mit Ammoniak in Dimethylformamid zum löslichen β-Aminokrotonsäureester des Polyvinylalkohols nahezu quantitativ. Die Reaktion mit Formaldehyd ergibt unlösliche, vernetzte Produkte. Zwei Mol Methylvinylketon lassen sich an die α-Methylengruppe der Acetylacetatgruppen (in Tetrahydrofuranlösung) addieren (polymeranaloge Umsetzung). Es wird gezeigt, daß Polyvinylacetylacetat in Tetrahydrofuran molekular gelöst ist. Die bei Einwirkung von Triäthylamin auf Polyvinylacetylacetat (4%ig in Tetrahydrofuran)

unter Viskositätszunahme eintretende intermolekulare Vernetzung wird auf Reaktion der aus dem Polyvinylalkohol stammenden Aldehydendgruppen mit Acetylacetatgruppen zurückgeführt, da die Vernetzungsdauer von der Vorbehandlung der verwendeten Polyvinylalkohole abhängt (katalytisch mit Wasserstoff reduzierter Polyvinylalkohol ergibt ein gegen Vernetzung beständigeres Polyvinylacetylacetat). Der bei verdünnteren Tetrahydrofuranlösungen von Polyvinylacetylacetat (1—2%ig) bei Triäthylaminzugabe beobachtete Viskositätsabfall wird auf Faltung der Ketten in Gegenwart des Fällungsmittels Triäthylamin (und evtl. auch auf intramolekulare Reaktion zwischen Aldehydendgruppen und Acetylacetatresten) zurückgeführt. Aber auch hier findet intermolekulare Vernetzung statt, wie die Unlöslichkeit des aus diesen Lösungen ausgefällten und getrockneten Produkts zeigt.

R. Schäff (Fankfurt/M.)

Kern, W., G. Dall'Asta und H. Kämmerer-Mainz, **Darstellung und Eigenschaften der mit Phenylisocyanat umgesetzten Phenol-Formaldehyd-Harze.** (Makromol. Chem. 8, 252, 1952). (15½ S.)

Die Kondensate p-Kresol-Resol, p-Kresol-Novolak, Phenol-Novolak und Phenol-Resol wurden fraktioniert und anschließend in Tetrahydrofuranlösung mit Phenylisocyanat quantitativ zu den polymeranalogen Urethanen umgesetzt. Die Eigenschaften dieser Phenolharz-Urethane (bemerkenswerte chemische und thermische Beständigkeit) werden beschrieben. Durch osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an den Urethanen der höchstmolekularen Fraktionen von p-Kresol-Resolen wurde eine lineare Beziehung zwischen Viskositätszahl und Polymerisationsgrad ($K_m = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$) bzw. Kettengliederzahl ($K_{äq} = 0{,}62 \cdot 10^{-4}$) im Molekulargewichtsbereich von 8500—13400 (entsprechend einem Molekulargewicht der ursprünglichen Resolfraktionen von 4600—7100) ermittelt. Die Untersuchungen stellen einen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Harze dar.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Krässig, H.-Freiburg i. Br., **Über die Umsetzung von Hexamethylendiamin mit Formaldehyd,** (Makromol. Chem. 8, 208, 1952). (9 S.)

Die Umsetzungsprodukte von Hexamethylendiamin mit Formaldehyd wurden untersucht, um die Konstitution und Bildungsweise dieser Klasse von völlig vernetzten, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Hochpolymeren aufzuklären. Es wird gezeigt, daß diese Produkte mit der Bruttozusammensetzung $(C_8H_{16}N_2)_x$ Polymere des N.N'-Bismethylenhexamethylendiamins sind, das für sich bzw. durch seine Derivate nach Umsetzungen des polymeren Produkts identifiziert werden konnte (Lösen des Produkts in Säuren, Phenol oder höheren Alkoholen, Reduktion mit Zink und Salzsäure, Einwirkung schwefliger Säure). Auf Grund dieser Befunde und weiterer, noch unveröffentlichter Versuche am Reaktionsprodukt aus Tetramethylendiamin und Formaldehyd folgert Verf., daß bei der Kondensationsreaktion zunächst die entsprechende N.N'-Bismethylenverbindung entsteht, die über ihre beiden polarisierbaren $-N=CH_2$-Gruppen ein bifunktionelles Radikal bildet. Dieses polymerisiert dann zum dreidimensional vernetzten Produkt, das durch Absättigung freier Valenzen Triformaltriaminringe bzw. zur weiteren Polymerisation befähigte $-N=CH_2$ Endgruppen enthält.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Batzer, H. und B. Mohr-Freiburg i. Br., **Über Polyester mit sterisch einheitlichen Doppelbindungen.** VII. Mitt. über Polyester.) (Makromol. Chem. 8, 217, 1952). (35 S.)

An Polyestern aus Hexandiol und Maleinsäure bzw. Fumarsäure wurden der Einfluß der ungesättigten Kettenglieder (cis-trans-Stellung) auf die physikalischen Eigenschaften und der Zusammenhang zwischen Viskositätszahl (Z_η) und Kettengliederzahl (n) untersucht. Als Vergleichssubstanz diente der Polyester aus Hexandiol und Bernsteinsäure. Durch polymeranaloge Hydrierung der ungesättigten zum gesättigten Polyester, durch polymeranaloge Umlagerung der cis- in die trans-Verbindung und mit Hilfe chemischer und physikalischer Molekulargewichtsbestimmungen wurden die Konstitution und der lineare Aufbau dieser Polyester bewiesen. Im gleichen Lösungsmittel (Chloroform) nehmen $Z\eta$ und der Exponent x der Gleichung $Z_\eta = Kn^x$ von der cis-Verbindung ($Z_\eta = 2{,}79 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}73}$) über den gesättigten Polyester ($Z_\eta = 2{,}23 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}79}$) zur trans-Verbindung ($Z_\eta = 2{,}55 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}80}$) zu. In Chloroformlösung ist der mittlere Abstand der Molekülenden ($n = 2500$) bei der trans-Kette (284 Å) um den Faktor von ca. 1,3 größer als bei der cis-Kette (218 Å). Dieser Abstand beträgt beim entsprechenden gesättigten Polyester 261 Å. Der Einfluß des Lösungsmittels (Solvatation) und der Doppelbindungen auf die Viskositätszahl und den Exponenten x (Versteifung bzw. Knäuelung der Kette) werden erörtert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Wagner, G. H., D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham und D. B. McIntire-Tonawanda, N. Y., **Reaktionen von Vinyltrichlorsilan und Vinyltriäthoxysilan.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 367, 1953). (6¾ S.)

An Vinyltrichlorsilan und Vinyltriäthoxysilan untersuchten die Verff. die Reaktionsfähigkeit von an Silizium gebundenen Vinylgruppen. Vinyltrichlorsilan wird leicht zu einem spröden, in Alkohol, Äther und Azeton löslichen Polysiloxan hydrolysiert, das mit einem Teil seiner Vinylgruppen vernetzte Mischpolymerisate mit anderen Vinylmonomeren bilden, bzw. ungesättigte Alkydharze vernetzen kann. Durch Mischpolymerisation von Vinyltrichlorsilan mit anderen $RSiCl_3$-Molekülen können Polysiloxane mit wechselnden Mengen funktioneller Gruppen erhalten werden. Diese Makromoleküle sind vermutlich aus Ketten mit Cyklotri- bzw. Cyklotetrasiloxan-Ringen aufgebaut [Molekulargewicht der Phenylvinylsiloxan-Mischpolymerisate zwischen 1300 (reines Phenylpolysiloxan) und 3800 (reines Vinylpolysiloxan); bei diesen Mischpolymerisaten wurde ein schwach inhibierender Einfluß der Phenylgruppen auf die Mischpolymerisationsfähigkeit der Vinylgruppen festgestellt]. Im Gegensatz zum Vinyltriäthoxysilan verläuft die Bromaddition beim Vinyltrichlorsilan bei 20° sehr langsam. Im weiteren wurden die Chlorierung in flüssiger und Gasphase bei verschiedenen Temperaturen, die Anlagerung von HCl, die Ozonspaltung, die Friedel-Crafts- und Diels-Alder-Reaktionen dieser ungesättigten Silane untersucht. Die Polymerisation von Vinyltrichlorsilan ohne Katalysator bei mäßigen Drucken (290°) führt hauptsächlich zum Tetrameren. Bei Drucken von ca. 7000 atü entstehen feste, thermoplastische Produkte mit einem Molekulargewicht von 800—1000, während unterhalb 3500 atü nur viskose Flüssigkeiten erhalten werden. Mit $AlCl_3$, $FeCl_3$ und $ZnCl_2$ wird die Bildung dieser niedermolekularen Produkte beschleunigt. Während beim Vinyltrichlorsilan eine Peroxydpolymerisation bei 50—90° nicht gelang, polymerisieren Vinyltriäthoxysilan und Vinylpolysiloxane leicht in Gegenwart von Peroxyden. Bei der Mischpolymerisation des Vinyltrichlorsilans mit Propylen und Vinylmonomeren wird nur ein geringer Teil des eingesetzten Silans eingebaut. Während dieses Silan auch mit Maleinsäureäthylester bzw. -anhydrid nicht poly-

merisiert, verläuft die Mischpolymerisation des Vinyltriäthoxysilans mit diesen Verbindungen glatt.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Kaghan, W. S. und R. N. Shreve-Terre Haute und Lafayette, Ind., **Suspensionspolymerisation von Styrol.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 292, 1953). (6 S.)

Bei einer eingehenden Untersuchung der mit Benzoylperoxyd aktivierten Perlpolymerisation von Styrol (Polyvinylalkohol „Elvanol 52—40" als Schutzkolloid) wurde gefunden, daß der p_H-Wert des Systems mit steigendem Umsatz laufend fällt, und zwar hängt die Geschwindigkeit der p_H-Wert-Änderung mit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols zusammen (durch Sauerstoffausschluß wurde eine Induktionsperiode vermieden). Die Anfangsgeschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel aus der Anfangskonzentration des Katalysators (Aktivierungsenergie: 20,6 kcal/Mol). Für die Beziehung zwischen dem Durchschnittsmolekulargewicht M und der Katalysatorkonzentration C gilt: $M = kC^{-n}$, wobei $n = 0{,}655$ bei einer Polymerisationstemperatur von 60° bzw. $n = 0{,}825$ bei 80°. Zwischen 50 und 70% Umsatz nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu; dieser Befund geht möglicherweise auf autokatalytische Effekte bei höheren Umsätzen zurück.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Bankoff, S. G. und R. N. Shreve, **Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 270, 1953). (7 S.)

Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die thermische Stabilität der durch Emulsions- und Suspensionspolymerisation erhaltenen Polyvinylchloride wurde untersucht. Die Temperaturbeständigkeit der Produkte (Geon 101 als Vergleichssubstanz) ist abhängig von der Teilchengröße; die Perlpolymerisation ergibt stabilere Produkte als die Emulsionspolymerisation. Eine wesentliche Rolle spielt der verwendete Katalysator. Organische Peroxyde, besonders Lauroylperoxyd, liefern beständigere Endprodukte als Persulfate. Alle untersuchten organischen und anorganischen Reduktionsmittel (Amine, Natriumbisulfit, Ferrophosphat u. a.) verschlechtern die Qualität der erhaltenen Polyvinylchloride, so daß auf ihre Anwendung zur Beschleunigung der Reaktion verzichtet werden mußte. Bei Polyvinylalkohol (Elvanol 50—42) werden stabilere Produkte erhalten als bei Natriumlaurylsulfat (Duponol ME). Bei Umsätzen über 70%, bei steigender Polymerisationstemperatur (50 und 60°) bzw. bei zunehmender Katalysatorkonzentration sinkt die Thermostabilität der Polyvinylchloride. Die Teilchengröße hängt von der Polyvinylalkoholkonzentration und vom Grad des Rührens während der Reaktion ab. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist bei 60° etwa doppelt so groß wie bei 50°; sie steigt linear mit der Katalysatorkonzentration. Die spezifische Viskosität wird von der Katalysatorkonzentration nicht wesentlich beeinflußt. — Die Ergebnisse stützen die Theorie, daß die Perlpolymerisation eine Blockpolymerisation in kleinsten Tröpfchen darstellt. Ein wasserlösliches Reduktionsmittel beschleunigt aber diese Polymerisation weitaus stärker als die Blockpolymerisation. Ferner ist es noch fraglich, ob der Abbruch bei der Perlpolymerisation eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung ist.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Würstlin, F. und H. Klein-Ludwigshafen/Rh., **Die Weichmachung von Makromolekularen.** (Kunststoffe **42**, 445, 1952). (5 S.)

Zwei Grundprobleme der Weichmachung von Hochpolymeren, die Weichmacherwirksamkeit und die Polymerisat-Weichmacher-Wechselwirkung werden unter dem Gesichtspunkt der chemischen Konstitution der Weichmacher erörtert. Die Methoden zur Bestimmung der Einfriertemperaturerniedrigung (Verschiebung bestimmter Eigenschaftskurven nach niedrigen Temperaturen) als Maß für die Weichmacherwirksamkeit und die Verfahren zur Ermittlung der Wechselwirkung Makromolekül-Weichmacher (Solvatationstendenz des Weichmachers) werden einer kritischen Betrachtung unterzogen. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß für eine gute Weichmacherwirksamkeit Weichmacher mit hohem aliphatischen Anteil, für eine starke Wechselwirkung aber stark polare Weichmacher mit geringem aliphatischen Anteil erforderlich sind. Da beide Voraussetzungen nicht gleichzeitig zu erfüllen sind, muß man in der Praxis den Weichmacher so wählen, daß ein dem technischen Verwendungszweck entsprechendes Optimum beider Eigenschaften vorliegt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Horn, O. und W. Starck-Frankfurt/M.-Höchst, **Über Fluor-Kunststoffe.** (Angew. Chem. **64**, 533, 1952). (3 S.)

Verff. berichten über die bisher bekanntgewordenen fluorhaltigen Kunststoffe und besonders über Polytetrafluoräthylen (Teflon der Firma Du Pont) und Polytrifluoräthylen (Hostaflon der Farbwerke Höchst bzw. Kel-F der Firma Kellogg-USA). Die besonderen Eigenschaften dieser Produkte (hohe Temperatur-, Lösungsmittel- und Chemikalienbeständigkeit, hervorragende dielektrische Eigenschaften), ihre speziellen Verarbeitungsmethoden und ihre anwendungstechnischen Einsatzgebiete werden kurz beschrieben. Flüssige bis wachsartige Polymere des Trifluoräthylens eignen sich als Weichmacher für Polytrifluorchloräthylen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schlitt, W.-München, **Zellige und verschäumte Kunststoffe. Ihre technische Herstellung und Anwendung.** (Gummi und Asbest **5**, 408, 1952). (2 S.)

Die Sondertechnik der Herstellung poröser Kautschukgegenstände wurde in den letzten Jahren auch auf organische Kunststoffe übertragen. An Hand der Patentliteratur wird eine Auslese der wichtigsten Herstellungsverfahren von Viskoseschwamm gegeben, die diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Viskose wird zu diesem Zwecke mit Stapelfasern verknetet und mit porenbildenden Salzen (Glaubersalz) vermengt. Das Gemisch wird in Behälter eingepreßt und durch Hitze, Salz- oder Säurelösungen koaguliert. Bei der kontinuierlichen Herstellung von Viskoseschwamm waren erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden. (Fortsetzung folgt.)

K. Steiner (Dachau)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Conseiller, Y., **Über die Elastizität konzentrierter makromolekularer Lösungen. II.** (J. Chem. Phys. **47**, 723, 1950). (9 S.)

Makromolekulare konzentrierte Lösungen zeigen keinen Fließpunkt. Elastizitätseffekte machen sich beim Anlaufen sowie Abklingen von Fließvorgängen bemerkbar. Der zeitliche Viskositätskoeffizient ist zu Beginn des Deformationsvorganges klein und steigt mit zunehmender Annäherung an den stationären Fließvorgang auf einen konstanten Wert. Wird die Einwirkung der äußeren Kraft aufgehoben, so erfolgt allgemein eine

Rückfederung. Diese ist eine fundamentale Eigenschaft makromolekularer Lösungen. — Es können 3 Relaxationszeiten definiert und gemessen werden. Die Untersuchungen zeigen, daß die Maxwellsche Beziehung angenähert gilt. Es scheint jedoch nicht möglich zu sein, eine vollständige Übereinstimmung mit der Maxwellschen Theorie zu erhalten. Insbesondere stellen die Relaxationskurven keine Exponentialfunktionen dar.

H. Leugering (Mannheim)

Ferry, J. D., E. L. Foster, G. V. Browning und W. M. Sawyer-Madison, Wisconsin, **Viskosität konzentrierter Polyvinylacetat-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.** (J. Coll. Sci. **6**, 377, 1951). (12 S.)

Es wird über Viskositätsmessungen an konzentrierten Lösungen von Polyvinylacetat in 1,2,3-Trichlorpropan, Methylisobutylketon, Methyläthylketon, Cyklohexanon und Diisopropylketon berichtet. Während bei gleicher Gewichtskonzentration die Viskosität η stark vom Lösungsmittel abhängt, ist der Unterschied in η relativ gering, wenn man auf gleiche Volumenkonzentration bezieht. Log η ist innerhalb eines beschränkten Temperaturintervalls eine lineare Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Die berechnete Aktivierungsenergie steigt etwa linear mit der Konzentration an. Sie nimmt mit steigendem Molgewicht des polymeren Anteils zu. Die Neigung der Kurve log η gegen $\sqrt{c}$ (c = Volumenkonzentration) hängt im wesentlichen von der Kettenlänge der polymeren Substanz und weniger von der chemischen Natur derselben ab.

H. Leugering (Mannheim)

Lombard, F.-Freiburg i. Br., **Beitrag zum Studium der Polykondensationsprodukte von 11-Oxyundekansäure.** (Makromol. Chem. **8**, 187, 1952). ($20^1/_2$ S.)

Die Darstellung, Reinigung und Kondensation von 11-Oxyundekansäure, die Fraktionierung des Polyesters und die an den Fraktionen ausgeführten viskosimetrischen und osmotischen Messungen werden beschrieben. Im Molekulargewichtsbereich von 17000 bis 10^6 wurde die Beziehung zwischen Viskositätszahl Z_η und Molekulargewicht M ermittelt. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen am Sebazinsäure-Hexandiol-Polyester (Batzer, Makromol. Chem. **5**, 5, 1950) wurde gefunden, daß der Exponent x der Gleichung $Z_\eta = KM^x$ (im untersuchten Bereich von 0,68 auf 0,52) mit steigendem M abnimmt, also vom Molekulargewicht abhängt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Eiffländer, K.-Ludwigshafen/Rh., BASF, **Korrosionsbeständigkeit von Kunststoffen.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 555, 1952). (9 S.)

Im Gegensatz zum chemischen Angriff bei Metallen tritt bei Chemikalieneinwirkung an Kunststoffen in der Regel keine chemische Reaktion sondern eine Quellung ein, deren Ausmaß durch die in g/m² Oberfläche aufgenommene Flüssigkeitsmenge bestimmt werden kann, wenn nicht etwaige neben der Quellung auftretende Lösungsvorgänge diese gewichtsmäßige Erfassung erschweren. Mit fortschreitender Quellung ändern sich die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, wie z. B. Zugfestigkeit und Dehnung, beträchtlich. Vom Apparatebauer müssen diese physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Wärmebeständigkeit, berücksichtigt werden. Das Ausmaß der Quellung ist abhängig von der Struktur der Kunststoffmoleküle, der Stärke ihrer molekularen Bindung sowie der Art des Angriffs. Die Quellung kann ohne Solvatation oder mit Solvatation erfolgen, wobei zusätzlich noch eine chemische Reaktion zwischen Kunststoff und Angriffsmittel eintreten kann. Die Quellung ist daran erkenntlich, daß die Kunststoffe durch kleinste, zwischen den Kunststoffmolekülen eingelagerte Wassertröpfchen trübe und milchig werden. — Eine Übersicht zeigt die Vielseitigkeit der im chemischen Apparatebau verwendeten Kunststoffe und gibt Hinweise auf die Anwendungsmöglichkeiten. Folgende Kunststoffe werden einer Betrachtung unterzogen: Härtbare Phenol- und Kresolformaldehydharze, Halbfabrikate aus Polyvinylchlorid und Polyisobutylen, Polyäthylen, Polyfluoräthylene, Polymethacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane, Polystyrol, Zellulosehydrat und Äthoxylinharz.

K. Steiner (Dachau)

Maddock, B. H. und W. M. Land-Bakelite Co., **Drahtisolierung mit Fluorothenen.** (Modern Plastics Dez. **1952**, 126). (4 S.)

Hochpolymere Fluorothene von der allgemeinen Formel $(CF_2 = CFCl)_n$ sind als isolierende Überzüge für Drähte besonders dort geeignet, wo bei Temperaturen um 150° C noch gute Isolierung und guter Korrosionswiderstand verlangt wird. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften sowie die zur Herstellung isolierender Überzüge dienende Apparatur werden beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Trimborn, W.-Ludwigshafen/Rh., BASF, **Lackkunstharze für den Oberflächenschutz.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 564, 1952). (8 S.)

Die an Anstrichmaterialien zu stellenden Anforderungen werden umrissen. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Kunstharzen als Filmbildner, insbesondere unter dem Gesichtspunkt des Oberflächenschutzes, werden ausführlich dargelegt und die für den chemischen Apparatebau im besonderen geltenden Maßnahmen beschrieben. Ein allen Ansprüchen genügender Universallack kann aber nicht hergestellt werden, weil sich manche geforderten Eigenschaften gegenseitig ausschließen, z. B. Elastizität und Härte, Streichfähigkeit und schnelle Trocknung. Bei der Auswahl des Anstrichmaterials muß zwischen Ofentrocknung bis zu 200°, bei kleineren Werkstücken gegebenenfalls unter Verwendung der Infrarottrocknung, und bereits stehenden Apparaturen, die man bei normaler Temperatur trocknet, unterschieden werden.

K. Steiner (Dachau)

Heinrich, F.-Frankfurt/M., **Kunststoff-Spachtelböden.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 572, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Zur Herstellung eines fugenlosen Kunststoffbelages eignet sich besonders Polyvinylacetat in Form seiner wäßrigen Dispersion. Dieser Bodenbelag kann wegen seiner mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit sowohl in Wohnräumen als auch in Industriegebäuden verwendet werden. Die Eigenschaften der Spachtelböden lassen sich durch Art und Menge der Bindemittel, Weichmacher, Füllstoffe usw. variieren. Polyvinylacetatdispersionen sind gute Filmbildner, verträglich mit Pigmenten, lichtecht und stabil. Die Wasserempfindlichkeit kann durch Zugabe von Weichmachern vermindert werden. Füllstoffe verbessern die wärmeisolierende Wirkung und die Elastizität.

K. Steiner (Dachau)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Götze, K., W. Brasseler und F. Hilgers, **Über die elektrostatische Aufladung von Textilfasern und ihre Verhütung.** (Melliand Textilberichte **34**, 220, 1953). ($2^1/_2$ S.)

Die elektrische Aufladung nimmt mit der Dicke des Garns zu. Es werden bis zu 8000 Volt genannt. Die Neigung zur Aufladung wird mit dem Bau der Fasern, d.h. mit Gitterumwandlungen und Kristallitorientierung in Zusammenhang gebracht. Mit O'Sullivan (J. Text. Inst. **38**, T 271, 1947) wird angenommen, daß bei hohen Feuchtigkeitsgehalten die Leitfähigkeit durch die Wasseradern der Fasern bzw. durch deren Ionengehalt festgelegt ist, bei niedrigem Feuchtigkeitsgehalt dagegen durch die Häufigkeit der Unterbrechungstellen dieser Adern. Es wird vermutet, daß die Leitfähigkeit der Faser in radialer Richtung geringer ist als in Richtung der Faserachse. Auf die Antibasie zwischen Leitfähigkeit und Neigung zur Aufladung wird hingewiesen. Die Aufladung nimmt naturgemäß mit wachsender Abzugsgeschwindigkeit zu, trotzdem sind Unterschiede bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten weniger deutlich ausgeprägt als bei niedrigen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Busse, W. F.-Charlottesville, Virginia. **Anwendung hoher Preßdrucke bei Textilfasern. I.** (Text. Res. J. **23**, 77, 1953). ($7^1/_2$ S.)

Kolb, H. J., H. E. Stanley, W. F. Busse und F. W. Billmeyer jr.-Wilmington, Delaware, **Anwendung hoher Preßdrucke bei Textilfasern. II.** (Text. Res. J. **23**, 84, 1953). ($6^1/_2$ S.)

I. Die Drucke, denen Baumwollfasern bei der Verarbeitung und Anwendung unterworfen sind, erreichen beträchtliche Bruchteile des negativen Betrages der Reißfestigkeit (kg.mm^{-2}). Bei Drucken von ca. 1 kg.mm^{-2} ab tritt teilweise ein Zusammenkleben der Faser ein, bei ca. 15 kg.mm^{-2} eine Zerstörung (Zerbrechung bzw. Pulverisation) der Fasern. Dabei verhielten sich verschieden gefärbte Baumwollen verschieden, entsprechend den in der Spinnerei auftretenden Schwierigkeiten. Die quantitative Auswertung erfolgt an Hand der Messung der Erholung (Volumzunahme nach Entlastung zu verschiedenen Zeiten). Die Unterschiede zwischen den verschieden gefärbten Baumwollarten wachsen mit wachsendem Druck. Bei entfetteten Fasern ist die Erholung schlechter, wenn Drucke von 10—20 kg.mm^{-2} angewendet werden, bei 2 kg.mm^{-2} bestehen dagegen noch keine Unterschiede. Zusatz von 5% Mineralöl zu Tetrachlorkohlenstoff bewirkt eine weitere Verschlechterung. Nylon und Wolle verhalten sich weitaus am besten, Baumwolle mittelmäßig, Viskosereyon am schlechtesten. Die Reißfestigkeit war auch nach Anwendung eines Druckes von ca. 10 kg.mm^{-2} noch normal (wenn auch ein Teil der Fasern zerrissen war).

II. Bezüglich Meßtechnik sei auf das vorstehende Referat verwiesen. Es wurde jeweils nach 1 Minute entlastet und eine Volumablesung nach 15 Min., 2, 24 und 72 Stunden vorgenommen. Es wurden Drucke bis etwa 100 kg.mm^{-2} angewendet. 100%ige Erholung weisen Gummifasern und Saran auf, auch Nylon erholt sich sehr gut. Es folgen Wolle, Orlon, Dacron und Dynel, Acetat und Reyon. Bei etwa 50kg.mm^{-2} werden Dacron und Reyon, wie Mikrophotos zeigen, überbeansprucht, während Nylon sich so gut wie vollkommen erholt. Die Reihenfolge der Erholungsfähigkeit von Druckbeanspruchung ist bei den verschiedenen Faserarten praktisch dieselbe wie diejenige der Erholung von einer 20%igen Dehnung. Nur Vicara macht eine Ausnahme. Es scheint, daß zwischen Erholungsfähigkeit und Umwandlungspunkt zweiter Ordnung eine gewisse Korrelation besteht derart, daß zu einer niedrigen Lage des Umwandlungspunktes eine gute Erholungsfähigkeit gehört. — Heiße Luft von 100° C begünstigt bei Dacron und Dynel die Erholung, nicht aber bei Reyon, Acetat und Vicara. Es wird der Schluß nahegelegt, daß es sich bei Dacron und Dynel nur um eine infolge der hohen Zähigkeit des Materials verzögerte Erholung handelt. In ähnlicher Weise fördert Wasser bei Reyon die Erholung. Die Dicke der Einzelfaser scheint ohne Bedeutung zu sein. Durch Zumischung erholungsfähiger Faserarten kann, wie zu erwarten, die Erholungsfähigkeit von Fasermischungen begünstigt werden. Pressung bei hoher Temperatur bedingt schlechtere Erholungsfähigkeit als Pressung bei Zimmertemperatur.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Van Beek, H., **Fünfzig Jahre Chemiefasern.** (Melliand Textilber. **34**, 99 und 169, 1953). (4 S.)

Übersicht über die wirtschaftliche Entwicklung der Chemiefasern, insbesondere die Produktionssteigerung in den einzelnen Haupterzeugungsländern von 1935 bis 1951.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Larose, P.-Ottawa, Canada, **Die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Wolle.** (Text. Res. J. **23**, 91, 1953). (8 S.)

Die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Wolle wird im Temperaturbereich 0—42° C bei Drucken bis zu 0,8 Atm. untersucht. Die Freundlichsche Adsorptionsisotherme wird weitgehend bestätigt gefunden. Bei höheren Drucken ist auch die Langmuirsche Adsorptionsformel brauchbar. Die bei der Desorption beobachtete Hysterese wird auf Quellungsvorgänge zurückgeführt. Die Deutung der Vorgänge ist schwierig; die Erklärungsversuche von Green (Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand **78**, 291, 1950) werden eingehend diskutiert. Der Diffusionskoeffizient bei 32° C wird mit Vorbehalt zu $4{,}9 \cdot 10^{-9}$ cm^2 sec^{-1} berechnet. Der entsprechende Wert für 42,5° C ist $5{,}4 \cdot 10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}, während Lindberg (Text. Res. J. **20**, 381. 1950) 1,4 bis $7{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm^2 sec^{-1} gefunden hatte und King (Trans. Faraday Soc. **41**, 325, 1945) für die Diffusion von Wasser in Horn-Keratin $7{,}5—9{,}0 \cdot 10^{-9}$ cm^2 sec^{-1} angegeben hatte. Die Aktivierungsenergie bei 32° C beträgt etwa 2 kcal.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Champetier, G.-Paris, **Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der synthetischen Fasern und der Konstitution der entsprechenden Polymeren.** (Bull. Soc. Chim. France März **1953**, 233). (14 S.)

Makromoleküle, die in den drei Richtungen des Raums erhebliche Abmessungen haben, kommen für die Herstellung von Chemiefasern nicht in Frage, da sie bzw. ihre Lösungen schwer verspinnbar sind und daraus hergestellte Fasern brüchig sein würden. Nach zwei Dimensionen sich erstreckende (lamellare) Makromoleküle kommen in einigen Proteinfasern wie z. B. dem Keratin der Wolle vor. Die meisten Fasern wie insbesondere diejenigen auf Zellulosebasis, das Seidenfibroin und die Vinylfasern, bestehen aus linear gebauten Makromolekülen. Verf. ist der Auffassung, daß kleine Kristallite eine größere Beanspruchbarkeit senkrecht zur Faserachse (souplesse transversale bzw. „Querfestigkeit") gewährleisten als große Kristallite. — Ähnlich wie H. Mark stellt sich der Verfasser vor, daß das Aussehen der Bruchfläche durch die Verzahnung der Kristallite bzw. Makromoleküle bestimmt wird; dem höheren Polymerisationsgrad entspreche eine stärkere Verzahnung und damit eine höhere Reißfestigkeit. Um Faserbildung zu ermöglichen, muß die Mindestlänge der Makromoleküle um so größer sein, je schwächer die intermolekularen Bindungen sind; sie wächst daher von den Polyamiden über die Polyester bis zum Polyäthylen.

Für die Fähigkeit zur Faserbildung ist auch eine enge Verteilung bzw. Verteilungskurve der Polymerisationsgrade Bedingung. Der Umwandlungspunkt zweiter Art ist den Makromolekülen eigentümlich, er hat nichts mit der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zu tun; seine Temperatur ist beim Polyvinylidenchlorid in ähnlicher Weise wie beim Kautschuk vom Betrag des kristallinen Anteils unabhängig. Um eine gute synthetische Faser herstellen zu können, soll der Schmelzpunkt so hoch wie möglich liegen (jedoch bei den aus dem Schmelzfluß zu spinnenden Faserarten nicht so hoch, daß die Gefahr der Zersetzung zu groß wird); der Umwandlungspunkt zweiter Art soll ähnlich wie bei anderen Thermoplasten oberhalb + 40° C liegen; seine Lage ist von Einfluß auf die Verstrecktemperatur; Nylon 66 mit einer Umwandlungstemperatur zweiter Art von ca. 45° C ist bei Zimmertemperatur verstreckbar; während Terylen mit einem bei 70° C liegenden Umwandlungspunkt bei ca. 80° C verstreckt werden muß. —

Der Einfluß des Baus des Grundmoleküls auf den Schmelzpunkt wird ausführlich besprochen, ebenso der Einfluß der Wechselwirkung mit dem Nachbarmakromolekül sowie der Geradzahligkeit und Ungeradzahligkeit der CH_2-Gruppen in den Polyamiden, Polyurethanen und Polyestern. Durch Methylierung oder Methoxylierung (insbesondere an den N-Atomen oder in ihrer Nachbarschaft und in weniger starkem Maße durch ähnliche Substitutionen am Kohlenstoff) kann die Wechselwirkung vermindert und der Schmelzpunkt erniedrigt, der Elastizitätsmodul verringert und die Löslichkeit erhöht werden. Bei gleichzeitiger Vernetzung (durch Benutzung von Formaldehyd) kann jedoch auch eine Verminderung der Löslichkeit eintreten. Umgekehrt erhöht die Einführung polarer Gruppen (Hydroxylgruppen) den Schmelzpunkt. Tritt dabei gleichzeitig Vernetzung ein, so wird die Dehnbarkeit vermindert. Eine besonders starke Wechselwirkung der Nachbarmoleküle und hoher Schmelzpunkt tritt auch auf, wenn sich zwischen zwei Amidgruppen nur eine einzige CH_2-Gruppe befindet. Obwohl bei den aliphatischen Polyestern die stärkere Wechselwirkung der Makromoleküle vorliegt, liegen die Schmelzpunkte der Polyäthylene höher und sind ihre mechanischen Eigenschaften besser; dies ist auf die größere Starrheit ihrer Molekülketten zurückzuführen. Eine größere Starrheit bzw. die Unterbindung der Rotation der statistischen Fadenelemente kann auch durch den Einbau von Ringsystemen erfolgen, z. B. durch die Glukopyranose-Ringe der Zellulose oder aromatischen Ringe des Terylens. Wichtig ist, daß diese Ringe die Symmetrie, d. h. die Kristallisierbarkeit nicht stören. Beispiele einer solchen Erhöhung der Schmelzpunkte durch Einführung von Ringen werden bei Kohlenwasserstoffen (Poly-dehydro-p-xylol), Polyamiden, Polyanhydriden und Polyestern angeführt. Der Umwandlungspunkt zweiter Ordnung steigt durch die Einführung und hängt nur vom Zahlenverhältnis der Phenylengruppen und der aliphatischen Kohlenstoffatome in der Molekülkette ab und ändert sich linear mit ihm unabhängig von der Konstitution der aliphatischen Kette.

Falls die Schmelzpunkte so hoch liegen, daß ein Spinnen aus dem Schmelzfluß wegen Zersetzung nicht mehr möglich ist, gelingt es manchmal, durch Kopolymerisation eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bzw. eine Vergrößerung der Löslichkeit zu erreichen (Dynel, Acrylon, Saran). Zum gleichen Ergebnis führt im Fall des Polyvinylchlorids die Nachchlorierung. Das bei einer bestimmten Zusammensetzung auftretende Schmelzpunktsminimum bleibt aus, wenn die beiden Grundmoleküle etwa gleich lang sind, also eine Art isomorpher Vertretbarkeit vorliegt; der Schmelzpunkt ändert sich in diesem Fall nahezu linear mit der Zusammensetzung. Die Schmelzpunkte der Kopolymeren aus Terephthalsäureglykolester und den Glykolestern aliphatischer Dikarbonsäuren hängen nur vom molaren Anteil der letzteren ab, nicht von ihrer Konstitution; dagegen ist die Lage des Umwandlungspunktes zweiter Ordnung konstitutionsbedingt; er sinkt mit wachsendem molaren Anteil sowohl wie mit wachsender Kettenlänge der Glykolester der Dikarbonsäuren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Glafey, R., **Neuerungen auf dem Gebiete der Asbestverarbeitung.** (Gummi und Asbest **5**, 410, 1952). (2 S.)

An Hand der Patentliteratur wird ein Überblick über Verbesserungen und über neue Vorschläge auf dem Gebiet der Asbestverarbeitung und der Verwendung bzw. der Verwendungsformen von Erzeugnissen aus Asbest allein oder in Verbindung mit anderen Werkstoffen während der letzten 20 Jahre gegeben.

K. Steiner (Dachau)

d) Textilveredlung und Färberei

Ambelang, J. C., J. A. Shotton, G. W. Gottschalk, H. P. Stevens und G. E. P. Smith jr.-Akron/Ohio, **Alkarylsulfonate als Konditioniermittel beim Naßzwirnen von Reifencord.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 204, 1953). ($6^1/_4$ S.)

Die Darstellung alkylierter Naphthalinsulfonate wird beschrieben, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der aliphatischen Seitenkette 5—18 beträgt. Der Cord wird vor dem Zwirnen in wäßrige Lösungen dieser Sulfonate getaucht. Die besten und gleichmäßigsten Ergebnisse hinsichtlich Reißfestigkeit und Bruchdehnung werden erhalten mit 12 und mehr Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Seitenkette. Noch bessere Resultate werden erzielt, wenn der Cord nach dem Tauchen in den genannten Lösungen unter einer Spannung von 1,7 kg je Cord gehalten worden war. Chemisch kennzeichnen sich die gut wirksamen Sulfonate durch ihre Löslichkeit in Heptan. Ihre Wirkung besteht vermutlich darin, daß sie das Aneinanderhaften der Baumwollfasern begünstigen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Harris, J. C.-Dayton, Monsanto Chemical Co., **Bewertung von Waschmitteln.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 582, 1952). ($4^1/_4$ S.)

Unter Bezugnahme auf verschiedene Veröffentlichungen werden einige Verfahren und Apparate zur Bewertung von Waschmitteln beschrieben und die Versuchsergebnisse erörtert.

K. Steiner (Dachau)

Boley, E. L.-Chicago, Armour u. Co., **Spezialseifen.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 546, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Eigenschaften und Herstellung einiger speziellen Zwecken dienender Seifen, einschließlich unlöslicher „Metallseifen" werden beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

Paulson, M. H.-California, Research Corp., **Sulfatierung und Sulfonierung.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 556, 1952). (5 S.)

Es wird ein Unterschied zwischen Sulfosäuren und Sulfonaten erörtert; die zur Herstellung dieser Produkte unter besonderer Berücksichtigung der Waschmittel verwendeten diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren sowie die entsprechenden Apparaturen werden beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

Bramston-Cook, H. E.-New York, Oronite Chemical Co., **Die Rohmaterialien synthetischer Waschmittel.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 554, 1952). (2 S.)

Nach einer Übersicht über ältere synthetische Waschmittel, die Igepone, Gardinole, Nacconole und die mittels der sog. Horne-Reedschen Reaktion durch Sulfonierung von Paraffinen (Kogasin nach Fischer-Tropsch) mit SO_2 und Cl_2 gewonnenen Sulfochloride, werden die modernen Waschmittel wie Polypropylen-Benzol-Alkylate und anorganische Produkte, die hauptsächlich Na-tripolyphosphat, Tetranatriumpyrophosphat und Trinatriumphosphat enthalten, sowie einige kationaktive Waschmittel beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Volz, G.-München, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Porengrößen pflanzlicher Zellwände.** (Mikroskopie, Wien, **7**, 251, 1952). (16 S.)

Zahlreiche direkte Befunde über Verteilung und Größe von Poren und Dünnstellen an Siebplatten in Siebröhren, an Parenchym- und Hoftüpfeln und verschiedenen Kutikularbildungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Gustavson, K. H. und B. Holm, **Reaktionen von Polyamiden mit Gerbstoffen** (Journ. Am. Lea. Chem. Ass. **47**, 700, 1952). (12 S.)

Durch Vergleich der Chromaufnahme an synthetischem Polyamid, nativem Kollagen und verestertem Kollagen kann gezeigt werden, daß kationische Chromkomplexe nur beim Vorhandensein von Carboxylgruppen an das Protein gebunden werden. Rein kationische Chromsalze werden vom Polyamid, das keine Carboxylgruppen enthält, nicht gebunden, ebensowenig von verestertem Kollagen. Nicht-ionogene Chromverbindungen dagegen werden in beträchtlichem Ausmaß von Polyamid und methyliertem Kollagen fixiert. Daraus wird gefolgert, daß die Bindung der elektroneutralen Chromkomplexe koordinativ an den —CO-NH-Gruppen des Proteins erfolgt. — Es wurde gefunden, daß höher aggregierte nicht-ionogene Chromverbindungen in erheblich geringerem Umfange aufgenommen werden als kleinere Komplexe. Als Ursache wird die erschwerte Diffusion angenommen. — Es wird weiterhin erörtert, daß es sich bei den nichtionogenen und damit zur koordinativen Bindung an den -CONH-Gruppen befähigten Chromkomplexen um diejenigen handelt, bei denen bei bisherigen Untersuchungen eine starke Abhängigkeit der Aufnahme von der Vorbehandlung des Kollagens (Neutralsalzwirkung, lyotrope Quellung) gefunden wurde. Die Wirkung einer solchen Vorbehandlung wird in einem Aufbrechen der Wasserstoffbrücken zwischen den Peptid-Gruppen gesehen. Damit steht in Einklang, daß auch beim synthetischen Polyamid die Aufnahme nichtionogener Chromverbindungen durch eine vorausgehende Lockerung der Wasserstoffbrücken-Bindung ganz beträchtlich gesteigert werden kann. Diese Lockerung kann durch ein Lösen des Polyamids in Methanol und anschließendes Ausfällen erfolgen.

H. Grunewald (Klingenberg)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Tolansky, S.-London, **Ein Lichtprofilmikroskop für Oberflächenstudien.** (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 263—67, 1952).

Als Variation der Lichtschnittmethode von G. Schmaltz (Technische Oberflächenkunde, Berlin 1936) wird das Schattenbild eines dünnen Drahtes oder Striches nach schräger spiegelnder Reflektion an der Objektoberfläche in das Mikroskop projiziert, so daß es als dunkle Linie auf dem hellen Gesichtsfeld erscheint. Durch die schräge Reflektion bewirken Unebenheiten der Oberfläche seitliche Ausbuchtungen und Versetzungen des Drahtschattens. Auf diese Wiese zeichnet letzterer das Profil der Oberfläche längs seinem Verlaufe nach. Es können auch mehrere parallele Striche verwandt werden (mehrfaches Lichtprofil). Auflösungsvermögen 0,25 μ. Jedes gute metallographische Mikroskop kann verwendet werden. Als Anwendungsbeispiele werden Mikroaufnahmen von Kristallflächen und bearbeiteten Metalloberflächen gebracht.

K. Neumann (Gießen)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Parker, K. und L. Tritsch, **Metallseifen als Geliermittel für Kunststoffgele.** (Modern Plastics, Februar 1953, 129). (4 S.)

Verff. besprechen die Verwendung von Metallseifen zur Vorgelierung (pre-gelling) von flüssigen Plastisolen (Polyvinylchlorid Typ Geon 121 bzw. Vinylite QYNV mit Dioktylphthalat) zu hochviskosen, plastischen Massen (Plastigelen), die bei geringem Druck kalt verformt und anschließend bei kurzer Wärmeeinwirkung durchgeliert werden. Die Bestimmung der Fließeigenschaften dieser Gele ergab die relative Wirksamkeit der Metallseifen als Geliermittel. Am besten eignen sich die Stearate von Na, Ca, Li, Mg und Sr. Die Stearate von Na, Ca, Mg, Pb und Li sind gleichzeitig gute Wärmestabilisatoren.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Banks, M. K., W. T. McDaniel und P. N. Sales, **Verfahren zur Konzentration von Spodumenerzen von Nord-Carolina.** (Mining Engineer. Februar **1953**, 181). (6 S.)

Nach einer Besprechung der bisher bekannten Aufbereitungsverfahren für Spodumen beschreiben Verff. eine in zwei Stufen verlaufende Flotationsmethode, bei der in erster Stufe Glimmer, Feldspat und Quarz gleichzeitig und danach in zweiter Stufe die eisenhaltigen Minerale entfernt werden. In der ersten Stufe wird in alkalischem Medium ein langkettiges Amin als Sammler und Stärke bzw. Dextrin als selektiv wirkender Drücker für Spodumen und eisenhaltige Minerale verwendet. Aus diesem Konzentrat werden dann die letzteren in flußsaurem Medium mit Na-Resinat als Sammler herausflotiert, während Spodumen gedrückt wird. Das Konzentrat enthält bei 6,0% Li_2O nur noch 0,45% Fe_2O_3 bei einer Nutzbarmachung von 70—75% des Spodumenerzes.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 11 *Mai 1953*

Geburtstage

Prof. Dr. phil. A. Benrath, Ansbach/Mittelfranken feierte am 4. 5. 53 seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. Carl W. Correns, Direktor des Sedimentpetrographischen Instituts und des Mineralogisch-petropraphischen Instituts der Universität Göttingen, feierte am 19. 5. 53 seinen 60. Geburtstag.

Dr.-Ing. K. Marx, Schliersee, vollendete am 6. 4. 53 sein 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. R. Schmiedel, Regierungsrat, Tübingen vollendete am 25. 4. 53 sein 65. Lebensjahr.

Ehrungen

Prof. Dr. Kurt Brass, Lindau/Bodensee, Lindenhof, feiert am 10. 7. 53 sein 50-jähriges Doktorjubiläum. Hierzu wird ihm die Philosophische Fakultät der Universität Basel sein Doktor-Diplom erneuern.

Prof. Dr. Dr. h. c. Dr.-Ing. E. h. Otto Hahn wurde von der Schweizer Chem. Gesellschaft die Goldene Paracelsus-Medaille verliehen.

Prof. Dr. M. von Laue, Direktor des für Physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde zum Dr. rer. nat. h. c. an der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg ernannt.

Carl Fr. Müller, ehemaliger Generaldirektor der Rütgerswerke wurde am 31. 3. 53 zum Dr.-Ing. E. h. d. Techn. Universität Berlin-Charlottenburg ernannt.

Prof. Dr. K. Schwabe, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Dresden wurde zum Mitglied der Deutschen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Prof. Dr. med. Dr. phil. Dr. h. c. O. Warburg, Direktor des KWI für Zellphysiologie Berlin-Dahlem wurde der Dr. agr. h. c. der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg verliehen.

Ernannt

Privatdozent Dr. K. Hasse wurde zum apl. Professor für organ. und physiolog. Chemie an der Techn. Hochschule Karlsruhe ernannt.

Dr. G. Henseke, Institut für organ. Chemie der Universität Greifswald wurde zum Dozenten ernannt.

Dr. F. J. Hund zum Dozenten für anorgan. Chemie an der Techn. Hochschule Stuttgart.

Dr. A. Mondon, wissenschaftl. Assistent am Institut für organ. Chemie an der Universität Kiel wurde zum Dozenten für organische Chemie ernannt.

Dr.-Ing. W. Wachs zum Dozenten für Lebensmittelchemie und Kolloidchemie an der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg.

Dr. B. Wurzschmitt, Leiter der Untersuchgs. Laborat. der BASF, Ludwigshafen, wurde zum Honorarprofessor an der Techn. Hochschule Karlsruhe ernannt.

Dr. H. Zinner zum Dozenten für organ. Chemie an der Universität Jena.

Jubiläen

Dr. G. Ebert, Neckargemünd, feierte am 1. 2. 53 sein 40-jähriges Dienstjubiläum bei der BASF Ludwigshafen.

Dr Gertrud Glauner, Clausthal-Zellerfeld, Gmelin-Institut, feierte am 1. 3. 53 ihr 25-jähriges Dienstjubiläum.

Prof. Dr. Ing. Walter König, Direktor des Instituts für Farben- und Textilchemie der Techn. Hochschule Dresden, feierte am 1. 5. 53 sein 40-jähriges Ordinariatsjubiläum.

Dr. H. Pohle feierte am 2. 1. 53 sein 25-jähriges Dienstjubiläum bei den Farbenfabriken Bayer-Leverkusen.

Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Dr. med. h. c. Dr. rer. nat. h. c. A. Windaus feierte am 18. 3. 53 sein 50-jähriges Dozentenjubiläum.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Verstorben

Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr. rer. pol. h. c. E. Ch. Barell, Vorsitzender des Aufsichtsrats der Hoffman-La Roche AG Basel am 18. 3. 53 im 80. Lebensjahr.

Dr. phil. M. Du Maire, Claustal-Zellerfeld, Gmelin-Institut, am 18. 3. 53 im Alter von 56 Jahren.

Dipl. Chem. H. Jentgen, Herausgeber der Zeitschrift Kunstwolle und Zellwolle, am 12. 3. 53 im Alter von 70 Jahren.

Ing. Chem. R. Lauffmann, Freiberg/Sachsen, am 10. 12. 52 im Alter von 77 Jahren.

Prof. emerit. James W. Mc Bain, von 1947 bis 1950 Direktor des indischen National Chemical Laboratory Poona, ist am 12. 3. 53 im Alter von 70 Jahren verstorben.

Prof. Dr. Ing. H. Nishida, Rektor der Techn. Hochschule Kiryu/Japan, am 12. 3. 53 im Alter von 70 Jahren.

Dr. med. h. c. Eduard Urban, Seniorchef des Verlages Urban u. Schwarzenberg, am 10. 4. 53 im 78. Lebensjahr.

Berufen

Dozent Dr. G. Bähr, Jena, erhielt einen Ruf als Prof. und Direktor des Instituts für anorgan. Chemie an die Universität Greifswald.

Dozent Dr. Th. Bücher, Hamburg, hat einen Ruf auf das planmäßige Extraordinariat für Physiolog. Chemie an der Universität Erlangen erhalten.

Prof. Dr. E. Jander, hat einen Ruf an die Freie Universität Berlin als Ordinarius für anorgan. Chemie erhalten.

Prof. Dr. E. Thilo, Berlin, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für anorgan. Chemie an die Universität Heidelberg.

Privatdozent Dr. K. Wallenfels von der Boehringer u. Söhne GMBH, Tutzing/Obb., hat einen Ruf auf das planmäßige Extraordinariat für Organ. Chemie der Universität Freiburg/Br. erhalten.

Dozent Dr. H. Witzmann, Berlin, erhielt einen Ruf für das Ordinariat der Physikal. Chemie an die Universität Greifswald.

Neue Mitglieder

Consortium für elektrochemische Industrie, GMBH, München 25, Zielstattstr. 20

Prof. Dr. Gilbert Flumiani, Skoplje/Jugoslavien, Philosophische Fakultät d. Universität.

Direktor Dr. Jürenus Harms, Lenzing/Oberösterreich.

Dr. Willi Hessler, Mainz, Schließfach 301, in Firma Werner und Mertz AG.

Chemische Fabrik Holten GMBH, Oberhausen-Holten, Bruchstr. 172.

Regierungsrat Dr. Gustav Adolf Kausche, Direktor, Institut für Virusforschung, Heidelberg, Thibautstr. 3.

Dipl. Chem. Hermann Klein, Köln-Ehrenfeld, Arnimstr. 32.

Prof. Dr. Dionysio de Klobusitzky, Sao Paolo/Brasilien, Cx. p., 1036.

Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie. Frankfurt/Main Süd 10, Paul-Ehrlich-Str. 40.

Dr. Johannes Löffler, Witten/Ruhr. Grünstr. 17 in Firma Deutsche Tafelglas AG.

LURGI-Gesellschaft für Wärmetechnik MBH. Frankfurt/Main, Leerbachstr. 72/74.

Prof Dr. Vladimir Moravek, Prof. der Biochemie, Universität Brünn (Brno) CSR, Kotlařská 2

Dr. Wilhelm Moschel, Leverkusen-Wiesdorf, Dönhoffstr. 34.

Prof. Dr. E. Pietsch, Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld/Harz, Altenauer Str. 24

Dr. phil. Edmund Risse, Photochem. Fabrik Roland Risse, Flörsheim/Main. Weilbacher Str. 18.

Dr. phil. Adolf Rössler, Ludwigshafen/Rhein, Schwalbenweg 10/I.

Dr. Hansjürgen Saechtling, Troisdorf/Köln, Dynamit AG, Tor I.

Privatdozent Dr. phil. Werner Schaaffs, Berlin-Siemensstadt, Rieppelstr. 20.

Dr. Georg Schnell, Krefeld-Uerdingen, Stollwerkstr.

Dr. Georg Schramm, Großhesselohe/München, Karwendelstr. 9.

Dipl. Chem. Carl-Heinz Tönges, Weingarten/Württemberg, Abt-Hyller-Str. 10.

Prof. Dr. Karl Thomas, Medizin. Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen, Bunsen-Str. 10.

Dr. Ernst Walling, Rheinberg/Rheinland, Wilhelm-Feiser-Straße 1.

Dr. Richard Weber, Wiesbaden, Seerobenstr. 27/II.

Dr. Willi Weiß, Oberlahnstein/Rhein, Postfach 19

Dr. Dr. Karl Würth, Deutsche Maltechnische Vereinigung, Pegnitz/Oberfranken, Hauptstr. 57.

Dr. Ing. Oskar Zaepke, in Firma Deutsche Erdöl AG., Mineralölwerk Grasbrook, Hamburg 11, Stillhorner Damm.

Zschimmer und Schwarz, Chemische Fabrik und Gerbstoffwerk Oberlahnstein AG. Schließfach 19.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Prof. Dr. H. Thiele

TECHNISCHE FORTSCHRITTSBERICHTE

Herausgegeben von Prof. Dr. Berthold Rassow, Leipzig

Neuerscheinungen und Neuauflagen seit Kriegsende:

Band 6 **Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners.**
Von Dr. Fritz Löwe, Jena.
5., neubearbeitete Auflage.
XVI, 323 S. mit 125 Abb. u. 4 Spektraltafeln. 1949. Brosch. DM 10,50, geb. DM 12,50

Band 11 **Die Braunkohle und ihre chemische Verwertung.**
Von Dr. Arthur Fürth †
2., vollständig umgearbeitete Aufl. von Dr. Hans Munderloh, Neubüddenstedt.
VIII, 216 Seiten mit 57 Abb. u. 18 Tabellen. 1951. Brosch. DM 11,50, geb. DM 13,50

Band 25 **Zement.**
Von Dr. F. Wecke †
3., völlig neubearbeitete Auflage von Dr. Ing. W. A. Kaminsky, Nienburg.
VII, 230 Seiten mit 93 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 12,–, geb. DM 13,–

Band 33 **Das Wasser in Industrie und Haushalt.**
Von Dr. J. Leick, Düsseldorf.
4., neubearbeitete Auflage.
VIII, 154 Seiten mit 32 Abbildungen und 15 Tabellen. 1949. Kart. DM 8,–

Band 47 **Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen.**
Von Dr. Reinhard Lüde, Mannheim-Waldhof.
2., verbesserte Auflage.
XI, 236 Seiten mit 62 Abbildungen. 1948. Brosch. DM 14,–, geb. DM 15,–

Band 50 **Die Geschmackstoffe der menschlichen Nahrung.**
Von Prof. Dr. A. Beythien †
2., ergänzte und erweiterte Auflage von Dr. Kurt G. Wagner, Kürten.
XII, 220 Seiten. 1952. Brosch. DM 8,–, geb. DM 9,–

Band 51 **Kunstseide und Stapelfaser.**
Von Dr. Arthur Zart, Wuppertal.
VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 17,50, geb. DM 19,50

Band 52 **Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik.**
Von Prof. Dr. Günther Schiemann, Istanbul.
XI, 221 Seiten mit 8 Abbildungen. 1951. Brosch. DM 24,–, geb. DM 26,–

Band 53 **Stärke, Stärkesirup, Stärkezucker.**
Von Dr. Walter Aehnelt, Frankfurt am Main
X, 306 Seiten mit 66 Abbildungen. 1951. Brosch. DM 15,–, geb. DM 17,–

Band 54 **Chemische Konservierung von Lebensmitteln.**
Von Prof. Dr. Paul Hirsch, Perleberg.
XII, 152 Seiten mit 8 Abbildungen. 1952. Brosch. DM 7,–, geb. DM 9,–

Band 55 **Die Aufarbeitung gebrauchter Industrieöle.**
Von Dr. Werner Ohlenschläger, Böhlen.
VIII, 184 Seiten. 1952. Brosch. DM 7,50, geb. DM 9,60.

Die Sammlung wird fortgesetzt.

VERLAG THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF
DARMSTADT

Dieser Ausgabe liegt ein Prospekt „Reine und angewandte Naturwissenschaft" (Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt) bei

FILED IN STACKS

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

Herausgegeben von

Dr. Rolf Jäger, Bad Homburg v. d. H.

Institut für Kolloidforschung der Universität Frankfurt am Main

Seit Kriegsende sind erschienen:

Band 55 **Sterne und Sternsysteme.** Von Prof. Dr. Wilhelm Becker, Hamburg. 2., verbesserte Auflage. XII, 420 Seiten mit 109 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 28,—, geb. DM 30,—.

Band 58 **Die periphere Schmerzauslösung und Schmerzausschaltung.** *Eine pharmakologische Analyse der Kausalmechanismen.* Von Priv. Doz. Dr. Albrecht Fleckenstein, Heidelberg. VIII, 92 Seiten mit 22 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 9,50, geb. DM 11,30.

Fleckenstein ist ein Forscher, der eigene Wege geht. Auf Grund eigener, sehr instruktiver und interessanter Versuche kommt er zum Schluss, dass der Schmerz mit einer Hemmung der oxydativ-assimilatorischen und somit mit einem Überwiegen der dissimilatorischen, glykogenolytischen Probleme einhergeht, und da die schmerzerregenden Reize die Membranstruktur stören, ist der Schmerz als ein Vorgang biochemischer und bioelektrischer Wandlungen aufzufassen. ***Therapeutische Umschau***

Band 59 **Die Glaselektrode und ihre Anwendungen.** Von Dr. Ludwig Kratz, Landshut. XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen und 20 Tabellen. 1950. Brosch. DM 41,50, geb. DM 44,—.

Das Erscheinen des vorliegenden Bandes der Wissenschaftlichen Forschungsberichte muss auf das wärmste begrüsst werden ... Es gelangt dem Buch zum besonderen Vorteil, dass der Herausgeber den wissenschaftlichen Mitarbeiter der Jenaer Glaswerke als Verfasser gewinnen konnte, da bekanntlich die Schottwerke einen sehr beachtlichen Beitrag zur Entwicklung der Glaselektrode geliefert haben ... Die Einteilung weist darauf hin, dass sich der Verfasser an den Praktiker wie an den Wissenschaftler wenden will, und man muss zugeben, dass es ihm auch mit gutem Erfolg gelungen ist. ***Chemiker-Zeitung***

Band 60 **Die Staublungenerkrankungen.** *Bericht über die Staublungentagung des Staatsinstitutes für Staublungen-Forschung beim Hygienischen Institut der Universität Münster i. W. vom 19.-21. November 1949.* Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten und Prof. Dr. H. Gärtner, Münster i. W. XXIV, 338 Seiten mit 139 Abbildungen. 1950. Brosch. DM. 20,—, geb. DM 22,—.

Mit Beiträgen von K. W. Jötten (Münster), H. Siegmund (Münster), A. Böhme (Bochum), W. Bolt (Köln), P. H. Rossier (Zürich), G. Schulte (Recklinghausen), M. Bauer (Hannover), F. Lang (Luzern), W. Bidiasi (Bochum), W. Eickhoff (Duisburg), E. Uehlinger (St. Gallen), K. A. Koelsch (München), K. Nuck (Hannover), H. Gärtner (Münster), G. Pfefferkorn (Münster), H. König (Göttingen), E. Beintker (Münster), M. Landwehr (Bochum). E. J. King (London), J. Dantin-Gallego (Madrid), G. Nagelschmidt (Sheffield), R. Jäger (Bad Homburg), L. Holzapfel (Berlin), A. Policard (Lyon), D. Kremer (Leverkusen), A. Bernhardt (Dortmund), K. Stalherm (Recklinghausen).

Die Veröffentlichung ist für jeden, der sich allgemein oder speziell mit diesem Gebiete zu befassen hat, ein empfehlenswertes wertvolles Handbuch. ***VDI-Zeitschrift***

Neuerscheinungen und Neuauflagen 1953/54:

Band 52 **Psychologie.** *Die Entwicklung ihrer Grundannahmen seit der Einführung des Experiments.* Von Prof. Dr. W. Metzger, Münster i. W. 2., neubearbeitete Auflage. Etwa XVI, 410 Seiten mit 42 Abbildungen. 1953. Brosch. ca. DM 32,—, geb. ca. DM 35,—.
Subskriptionspreis bis 30. 9. 53: brosch. DM 25,—, geb. DM 27,—.

Band 61 **Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen.** *Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung.* Von Priv. Doz. Dr. Fritz Heepe, Göttingen. Etwa XII, 208 Seiten mit 8 Abbildungen und 13 Tabellen. 1953. Etwa DM 25,—.

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von Dr. Werner Brügel, Ludwigshafen. Etwa IV, 220 Seiten mit 100 Abbildungen. 1953. Etwa DM 33,—.

Neuere Entwicklung der Kristallographie und das Verhalten der Kristalloberfläche. Von Prof. Dr. H. Seifert, Münster i. W. 1954. In Vorbereitung.

Das Flimmerverfahren in Medizin und Psychologie. Von Prof. Dr. Dr. H. von Bracken, Braunschweig. 1954. In Vorbereitung.

Die Sammlung wird fortgesetzt.

VERLAG THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF
DARMSTADT

Diesem Heft liegen zwei Prospekte des **Verlags Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr.** betr. „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946" und Diels „Einführung in die organische Chemie" bei, die wir unseren Lesern zur besonderen Beachtung empfehlen